

Synthese und Charakterisierung fluorenbasierter Komplexpolymerer zur Anwendung in organischen Leuchtdioden

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Jens Langecker
aus Kaiserslautern

Referent:

Korreferent:

Tag der Einreichung:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. M. Rehahn

Prof. Dr. H. Plenio

8. Mai 2008

23. Juni 2008

Darmstadt 2008

D 17

Meiner Frau

Diese Arbeit wurde am *Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie* der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. M. REHAHN in der Zeit vom März 2003 bis Dezember 2007 durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1. Geschichtliches	8
2. Theoretischer Hintergrund	10
2.1. Organische Leuchtdioden – Aufbau und Funktionsweise	10
2.2. Effizienz organischer Leuchtdioden	12
2.3. Fluoreszenz und Phosphoreszenz – Allgemein und bei Polymeren mit konjugiertem π -Elektronensystem	14
2.4. Organische Emittermaterialien	17
2.4.1. Small-Molecules-Emitter	17
2.4.2. Polymere Emittermaterialien für OLEDs	19
2.5. Mechanismus der Ladungsträgerbewegung in Poly(<i>p</i> -phenylenen) .	22
2.6. Darstellung von Poly(<i>p</i> -phenylen)- und Polyfluoren-Systemen . . .	23
2.6.1. Allgemeines	23
2.6.2. PPP und PF durch oxidative und elektrochemische Kupplung	24
2.6.3. Selektive Aryl-Aryl-Verknüpfung mittels Suzuki-Kupplung .	26
2.6.4. Selektive Aryl-Aryl-Verknüpfung mittels Yamamotokupplung	28
2.7. Defekte in Polyfluorenen und verwandten Systemen	31
2.8. Darstellung von C ² ,N-cyclometallierten Komplexen	33
3. Zielsetzung	39
4. Zielstrukturen	40
4.1. Grundlegende Überlegungen zu triplettemittierenden Polymeren .	40
4.2. Auswahl der polymergebundenen Komplexe	41
4.3. Auswahl des Polymerrückgrates	43
4.4. Variation des Komplexgehaltes	46
4.5. Polymernomenklatur dieser Arbeit	46
4.6. Komplexnomenklatur dieser Arbeit	47
4.7. Überlegungen zur Struktur der Lumophore der Komplexpolymere und dem Aufbau entsprechender Modellverbindungen	47
5. Retrosynthetische Reaktionsplanung	50
5.1. Retrosynthetische Betrachtung der Komplexpolymere, der Mono- merkomplexe und der Ligandn	50

5.2.	Retrosynthetische Betrachtung der Modelllumophore	56
6.	Synthese von iridiumkomplexhaltigen Polymeren zur Anwendung in organischen Leuchtdioden	60
6.1.	Darstellung triscyclometallierter Iridium(III)-Komplexe und ihrer Liganden	60
6.1.1.	2-(4-Bromophenyl)-5-brompyridin	60
6.1.2.	2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin	63
6.1.3.	2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin	64
6.1.4.	1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol	66
6.1.5.	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₂ (dbrppy)	67
6.1.6.	<i>fac</i> -Ir(dfppy) ₂ (dbrppy)	73
6.1.7.	<i>fac</i> -Ir(MeOppy) ₂ (dbrppy)	78
6.1.8.	<i>fac</i> -Ir(ppz) ₂ (dbrppy)	82
6.1.9.	<i>fac</i> -Ir(dfppz) ₂ (dbrppy)	87
6.2.	Synthese iridiumkomplexhaltiger Polyfluorene nach Yamamoto . .	91
6.2.1.	Darstellung des Fluorenmonomerbausteins	91
6.2.2.	Herstellung reinen Polyfluorens und komplexhaltiger Polyfluorencopolymere	92
6.2.3.	Synthese des Komplexpolymers 27 -(10%) über eine polymeranaloge Route	94
6.2.4.	Charakterisierung der Polyfluorene	95
6.2.5.	Charakterisierung des Precursorpolymers 32 -(10%) und des polymeranalog dargestellten Komplexpolymers 27 -(10%) . .	100
6.3.	Darstellung iridiumkomplexhaltiger Metallopolymere durch Suzuki-reaktion	106
6.3.1.	Synthese der 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure 38 . .	107
6.3.2.	Darstellung der Precursorpolymere 34	108
6.3.3.	Darstellung des Komplexpolymers 33 -(10%)	109
6.3.4.	Charakterisierung der Polymere	111
7.	Charakterisierung optischer Eigenschaften der Iridiumkomplexe und Komplexpolymere	118
7.1.	Spektroskopische Charakterisierung der monomeren Komplexe . .	119
7.1.1.	UV/Vis- und PL-Spektroskopie	119
7.1.2.	Phosphoreszenzmessungen	120
7.2.	Spektroskopische Charakterisierung der Komplexpolymere 27 und 28	121
7.2.1.	UV-Absorptionsspektren der Komplexpolymere 27	121
7.2.2.	Photolumineszenz der Komplexpolymere 27	123
7.2.3.	Phosphoreszenzmessungen am Komplexpolymer 27 -(10%) .	126

7.2.4.	UV-Spektroskopie des Komplexpolymer 28-(5%)	129
7.2.5.	Photolumineszenz des komplexhaltigen Polymer 28-(5%)	130
7.2.6.	Phosphoreszenz des Komplexpolymer 28-(5%)	131
7.2.7.	Spektroskopische Charakterisierung des Precursorpolymer 32-(10%) und des polymeranalog hergestellten Komplex- polymer 27-(10%)	133
7.3.	Spektroskopische Charakterisierung der Precursorpolymere 34 und des Komplexpolymer 33-(10%)	135
8.	Lumophor – Synthese und Eigenschaften	138
8.1.	Synthese der Lumophore mittels <i>sukzessiven Aufbaus</i>	138
8.1.1.	Darstellung des Fluorenbausteins 52	138
8.1.2.	Synthese des Lumophors 77	139
8.1.3.	Verlängerung der Fluorenarme des Lumophors 77 um eine Einheit	140
8.2.	Synthese der Lumophore mittels <i>konvergentem Aufbau</i>	143
8.2.1.	Synthese des Lumophors 82	143
8.2.2.	Synthese des Lumophors 87	145
8.3.	Optische Eigenschaften der Lumophore	153
8.3.1.	UV/Vis- und Photolumineszenzspektren der Lumophore 82 und 87	154
9.	Zusammenfassung	157
A.	Experimenteller Teil	162
A.1.	Material und Methoden	162
A.2.	1,4-Dihexylbenzol	163
A.3.	1,4-Dihexyl-2,5-dibrombenzol	164
A.4.	2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure	164
A.5.	2,7-Dibromfluoren	165
A.6.	2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren	166
A.7.	2-(4-Bromphenyl)-5-brom-pyridin	167
A.8.	2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin	168
A.9.	2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin	169
A.10.	1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol	170
A.11.	$\text{Ir}_2(\text{ppy})_4\text{Cl}_2$	170
A.12.	$\text{Ir}_2(\text{MeOppy})_4\text{Cl}_2$	171
A.13.	$\text{Ir}_2(\text{dfppy})_4\text{Cl}_4$	172
A.14.	$\text{Ir}_2(\text{ppz})_4\text{Cl}_2$	173
A.15.	$\text{Ir}_2(\text{dfppz})_4\text{Cl}_4$	173
A.16.	<i>fac</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$	174

A.17.	<i>fac</i> -Ir(dfppy) ₂ (dbrppy)	175
A.18.	Ir(dbrppy) ₂ (ppz)	176
A.19.	Ir(dfppz)(dbrppy)	177
A.20.	Polymer 34 -(10%)	178
A.21.	Polymer 34 -(5%)	179
A.22.	Darstellung des Komplexpolymer 33 -(10%)	180
A.23.	Allgemeine Darstellung der Polyfluorene nach <i>Yamamoto</i>	181
A.24.	Polymer 28 -(5%)	183
A.25.	Polymer 32 -(10%)	184
A.26.	Polymer 27 -(10%) (polymeranalog)	185
A.27.	2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren	186
A.28.	2-Brom-7-trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren	187
A.29.	2-(7-Trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxoborolan	188
A.30.	2-Brom-9,9-dihexylfluoren	189
A.31.	2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxoborolan	190
A.32.	2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren	191
A.33.	2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-iodo-9,9-dihexylfluoren	192
A.34.	2-(7-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxo- borolan	193
A.35.	2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-trimethylstannyl-9,9-dihexylfluoren	194
A.36.	Lumophor 77	195
A.37.	Lumophor 82	196
A.38.	2-(4-(7-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-phenyl)- 5-(7-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-pyridin	89
A.39.	Lumophor 87	198
Abkürzungsverzeichnis		199
Literaturverzeichnis		201

1. Geschichtliches


S EIT ihrer Erfindung 1962 durch HOLONYAK¹ waren Leuchtdioden (LEDs) über Jahrzehnte hinweg eine Domäne von Bauteilen, welche ausschließlich auf anorganischen Halbleitermaterialien wie Galliumaluminiumarsenid oder Indiumgalliumnitrid basierten. Dies änderte sich erst 1987, als TANG et. al. die erste Leuchtdiode unter Verwendung des *organischen* Emittermaterials Aluminium-tris-8-hydroxychinolin (Alq₃) bauten,² gefolgt von der ersten polymerbasierenden organischen Leuchtdiode durch HOLMES im Jahre 1990.³ Einer der Gründe für einen so späten Einsatz organischer Materialien für elektronische Bauteile war, dass Polymere bzw. organische Substanzen im Allgemeinen als Isolatoren galten, welche maximal als Dielektrikum Verwendung finden konnten. Diese klassische Vorstellung wurde durch HEEGER et. al im Jahre 1977 grundlegend verändert, indem sie Polyacetylen, welches unter bestimmten Bedingungen ein konjugiertes π -Elektronensystem besitzt, durch Oxidation oder Reduktion eine elektrische Leitfähigkeit verliehen⁴ haben. Desweiteren war es möglich, die Leitfähigkeit durch Veränderung des Oxidations- bzw. Reduktionsgrades einzustellen.⁵ Durch diese Pionierarbeit war ein neues Feld, das der *leitfähigen organischen Materialien*, geschaffen, welches sowohl für Chemiker und Physiker als auch Materialwissenschaftler eine neue Herausforderung darstellt.

Die grundlegende Richtung dieser Forschungsdisziplin ging anschließend mehr hin zu *halbleitenden* als zu hochleitfähigen Polymeren. Ihr Einsatzgebiet erstreckt sich von Transistoren⁶ über Photodioden⁷ bis hin zu LEDs.⁸ Lagen seitens der LEDs die Probleme anfänglich in der Herstellung geeigneter Materialien zur Abdeckung des gesamten sichtbaren Spektralbereiches bzw. zur Erzeugung des für Farbdisplays erforderlichen Rot-Grün-Blau-Farbraumes (RGB-Farbraum), richtet sich der Fokus der Wissenschaftler heute stärker auf die Erforschung langzeit- und farbstabiler Materialien. Denn nach wie vor leiden die organischen Halbleitermaterialien unter einer deutlich geringeren Lebensdauer und – abhängig vom verwendeten Polymer und der emittierten Wellenlänge – deutlich schnellerer Alterung als ihre anorganischen Pendanten. Die Vorteile organischer gegenüber klassischen Halbleitermaterialien sind andererseits beispielsweise ihre mechanische Stabilität, Flexibilität und einfache Verarbeitbarkeit,⁹ zum Beispiel durch *Ink-Jet-Printing-Verfahren*.¹⁰⁻¹² Diese ermöglichen kostengünstige Herstellungsverfahren von Halbleiterbauelementen und neuartige Anwendungsgebiete wie flexible Bildschirme und Anzeigen.¹³

Ein weiteres nach wie vor drängendes Problem sämtlicher auf Fluoreszenz basierender Emitttermaterialien ist die auf maximal 25% begrenzte interne Quantenausbeute bei der Elektrolumineszenz und der mögliche negative Einfluss nicht-emissiver angeregter Zustände auf die Lebensdauer der Emitterschicht im Diodenbetrieb. Dieses Problem könnte sich durch Einsatz von *Triplettemittern*, also Phosphoreszenzfarbstoffen, beheben lassen, welche, wie von THOMPSON und FRIEND gezeigt wurde,¹⁴ eine interne Quantenausbeute von nahezu 100% ermöglichen.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Organische Leuchtdioden – Aufbau und Funktionsweise

RGANISCHE Leuchtdioden nutzen das Phänomen der *Elektrolumineszenz*, das heißt die Erzeugung von Licht durch elektrische Anregung. Diese konnte bei organischen Halbleitern zuerst an Anthraceneinkristallen nachgewiesen werden.^{15,16} Das Bauteil selbst besitzt einen sandwichartigen Aufbau (siehe Abbildung 2.1). Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Emitterschicht, welche von zwei Elektroden umfasst wird. Wichtig ist hierbei, dass eine der beiden Elektroden transparent ist, um eine Lichtauskopplung aus der Diode zu ermöglichen. Hierzu wird im Allgemeinen ein transparentes Anodenmaterial verwendet, welches meist auf einem Glasträger aufgebracht ist. Als mögliche Anodenmaterialien kommen das vielfach verwendete *Indium-Zinn-Oxid* (ITO) und ähnliche Mischoxide, dünne Goldschichten oder lochleitende Polymere in Frage. Als Kathodenmaterial finden idealerweise Metalle mit geringer Elektronenaustrittsarbeit wie Aluminium, Calcium oder Magnesium Verwendung. Im günstigsten Fall liegt das Arbeitspotential des Kathodenmaterials knapp oberhalb des LUMOs und das Potential der Kathode knapp unterhalb des HOMOs des verwendeten Emitttermaterials.

Auf das auf einen Glasträger aufgebrachte Anodenmaterial wird das Emitttermaterial entweder aufgedampft (im Falle von sogenannten Small-Molecules) oder mittels Spincoating aus Lösung aufgeschleudert. Die Schichtdicke bewegt sich normalerweise zwischen 90–150 nm. Anschließend wird die Kathode auf die Emitterschicht aufgedampft.

Während des elektrischen Betriebes kommt es an der Anode zur *Lochinjektion* in die Emitterschicht, das heißt es werden Elektronen abgezogen und es verbleibt eine positive Ladung. Auf der Kathodenseite werden Elektronen in das Emitttermaterial injiziert (Abbildung 2.2). Die beiden Ladungen bewegen sich innerhalb der Emitterschicht in Richtung Gegenpol und rekombinieren vor Erreichen der Gegenelektrode auf einem Molekül in der organischen Schicht zu einem Elektron-Loch-Paar, einem sogenannten *Exciton*. Dieses neutrale »Quasiteilchen« besetzt einen elektronisch angeregten Zustand und zerfällt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit unter Emission von Licht einer materialtypischen Wellenlänge.

Zur Ladungsinjektion in die Emitterschicht müssen die Ladungen (Löcher oder

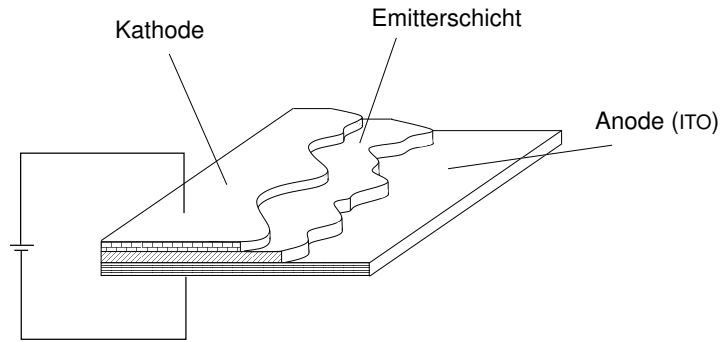


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau einer Einschichtleuchtdiode mit Stromkreis.

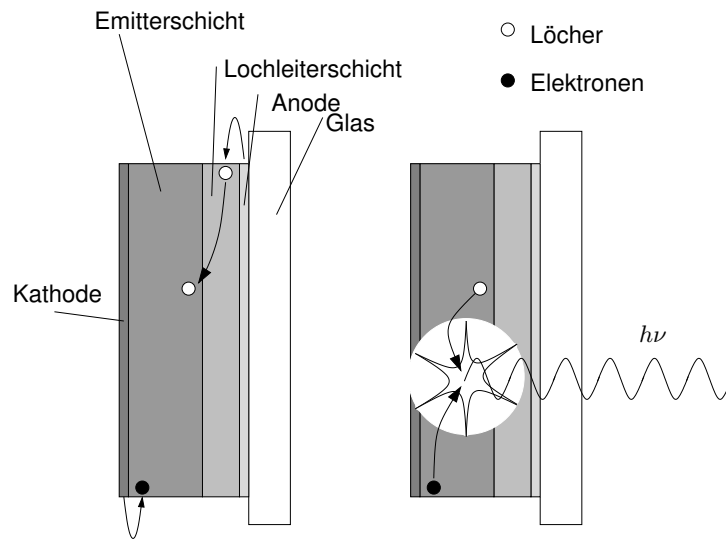


Abbildung 2.2.: Vereinfachte Darstellung der Lichtemission in einer Mehrschichtleuchtdiode. Elektronen und Löcher werden in die Emitterschicht injiziert (links). Dort rekombinieren sie zu einem sogenannten Exciton, welches unter Aussendung von Licht zerfällt (rechts).

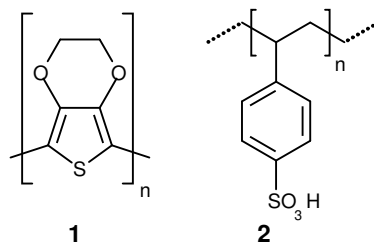


Abbildung 2.3.: Poly(3,4-ethyldioxythiophen)/Polystyrolsulfonat (PEDOT/PSS) 1/2 findet Anwendung als lochleitende Zwischenschicht zwischen Anode und Emitterschicht.

Elektronen) die Barriere zwischen Metall- und Emitterschicht bzw. Emitter- und Kathodenschicht überwinden. Der direkte Übergang von ITO auf die Emitterschicht ist hierbei aus mehreren Gründen nicht optimal. Zum einen ist die ITO-Oberfläche sehr rau, so dass an in die Emitterschicht hineinragenden Rauheiten Spannungsspitzen auftreten können. Zum anderen sind die Energien des HOMO des Emittermaterials und die Elektrodenaustrittsarbeit des Anodenmaterials nicht gut aufeinander angepasst. Aus diesem Grund wird üblicherweise eine weitere (lochleitende) Polymerschicht zwischen Anode und Emitterschicht aufgetragen, welche die Oberfläche glättet und die Arbeitspotentiale aneinander anpasst. Für diesen Zweck hat sich ein Poly(3,4-ethyldioxythiophen)/Polystyrolsulfonat-Blend (PEDOT/PSS) 1/2 (Abbildung 2.3) als günstig erwiesen. Eine weitere Möglichkeit, die Barriere der Ladungsinjektion abzusenken, ist die Verwendung von ionenleitfähigen Materialien wie Polyethylenoxid.¹⁷ Erklärt wird dies durch die Ausbildung von p-Regionen an der Anode und n-Regionen an der Kathode, bedingt durch elektrochemische Reaktionen unter den Betriebsbedingungen der Diode.

Die recht geringe Ladungsträgerbeweglichkeit in der Emitterschicht ist für zwei Effekte des Bauteils verantwortlich. So ist – durch die Ausbildung von Raumladungen an den Grenzschichten – der Stromfluss innerhalb der Diode gehemmt. Neben niedrigen Schottkybarrieren wäre somit eigentlich eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit günstig, um möglichst viele Ladungen in die Emitterschicht zu transferieren und hohe Lichtintensitäten zu erreichen. Andererseits darf die Ladungsträgerbeweglichkeit jedoch nicht zu hoch sein, da sich dann die einzelnen Ladungen zu schnell zur Gegenelektrode bewegen würden und eine – für die Lichtemission notwendige – Ladungsrekombination unwahrscheinlicher werden würde, was einen direkten Effizientverlust zur Folge hätte.

2.2. Effizienz organischer Leuchtdioden

Die in die Emitterschicht injizierten Löcher (Radikalkationen) und Elektronen (Radikalanionen) bewegen sich innerhalb dieser und rekombinieren aufgrund der Coulombanziehung zu Excitonen. Bei der Rekombination der Löcher und Überschusselektronen haben das einzelne Elektron des Radikalanions und das verbleibende ungepaarte Elektron des Radikalkations die Möglichkeit, sich in vier verschiedenen Spinkombinationen anzuordnen, wobei es sich jedoch nur bei einer um einen Singulettzustand handelt. Die Möglichkeiten der Rekombination sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Da die Bildungswahrscheinlichkeit aller vier angeregten Zustände gleich hoch ist, beträgt das Singulett-/Triplettverhältnis 1:3. Da aber nur der Singulettzustand in einem Fluoreszenzemitter strahlend zerfallen kann, führen dort maximal 25% der injizierten Ladungsträger zur Emission von Licht.

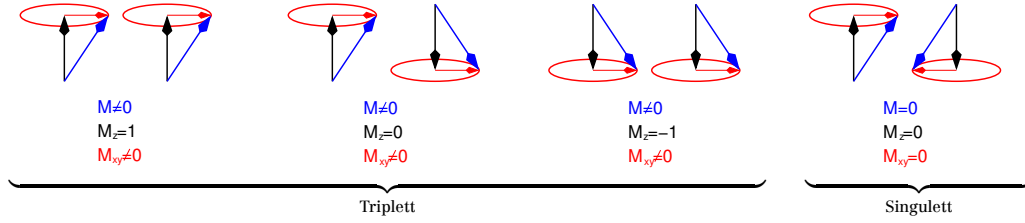


Abbildung 2.4.: Bei der Rekombination zweier ungepaarter Elektronen sind durch Spinstatistiken vier verschiedene Zustände möglich. Lediglich in einem Fall handelt es sich um einen Singulettzustand, welcher bei Lichtemission durch Fluoreszenz genutzt werden kann.

Eine Kenngröße, die unter anderem die oben genannten Einflussgrößen berücksichtigt, ist die *Interne Quantenausbeute* η_{int} , welche definiert ist als das Verhältnis der Anzahl der innerhalb des Bauteils erzeugten Photonen zur Elektronenanzahl des speisenden Stromkreises. Sie wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\eta = \gamma r_{st} q \quad (2.1)$$

γ steht hierbei für das Excitonen-/Elektronenverhältnis, r_{st} für den Anteil an emissiv nutzbaren Excitonen (Singulettexcitonen bei Fluoreszenz) und q für den Anteil strahlungsbehafteten Zerfalls. Das oben erwähnte Verhältnis von $r_{st} = 0,25$ (25% Singulettexcitonen) wurde bei niedermolekularen Fluoreszenzemittern wie Alq₃ bestätigt.^{18,19} Bei polymeren Emitttern wurden hingegen auch höhere Singuletttraten als 25% angegeben,²⁰ was sich in höheren internen Quantenausbeuten widerspiegelt. Neuere Publikationen jedoch gehen wieder davon aus, dass das Singulett-/Tripletterhältnis materialunabhängig ist und die Bildungswahrscheinlichkeiten der Zustände in Polymeren denen in kleinen Molekülen sehr ähnlich sind.¹⁹

Unabhängig von dem Anteil an Singulettexcitonen innerhalb des Emitters stellen die Tripletzustände einen Verlust des größten Teils der gebildeten Excitonen und somit desselben Betrages an Energie dar. Da die Verhältnisse der gebildeten Zustände nicht oder nur geringfügig durch die Wahl eines bestimmten Emittermaterials beeinflusst werden können, ist der einzige Weg zur Effizienzoptimierung der strahlende Zerfall der gebildeten Tripletexcitonen (r_{st} wird eins). Entsprechende Systeme, welche z. B. Iridium(III)- oder Platin(II)-Komplexe einsetzen, erreichen interne Effizienzen von fast 100%.¹⁴

Zu den internen effizienzbegrenzenden Faktoren in der Erzeugung von Photonen durch den Emitter kommen noch allgemeine physikalische Begrenzungen hinzu. So ist der Brechungsindex von Glas höher als der von Luft. Dieses führt

dazu, dass es an der Grenzfläche Glas-Luft zu Totalreflexionen und Wellenleiter-effekten (analog Glasfaserkabel) kommt. Somit ist die Anzahl der direkt aus dem Bauteil austretenden Photonen geringer als die der erzeugten. Diese (direkte) Lichtemission ist ein Maß für die *externe Quanteneffizienz* und lässt sich durch folgende Gleichung aus der *internen Quanteneffizienz* ableiten:²¹

$$\eta_{ext} = \frac{1}{2n^2} \eta_{int} \quad (2.2)$$

Wie man erkennt, ist die Auskopplungseffizienz des Bauteils reziprok proportional zum Quadrat des Brechungsindex n des als Fenster verwendeten Glases.

2.3. Fluoreszenz und Phosphoreszenz – Allgemein und bei Polymeren mit konjugiertem π -Elektronensystem

Die spektrooptischen Eigenschaften π -konjugierter Polymerer werden im Wesentlichen von den elektronischen Verhältnissen innerhalb der Hauptkette bestimmt. Allerdings können auch (lösemittelabhängige) intermolekulare Wechselwirkungen einen deutlichen Einfluss haben, insbesondere auf die Lumineszenzspektren. Eine Erklärung der grundlegenden Vorgänge ist mit klassischen Modellen möglich.

Bei der *Fluoreszenz* führt eine Absorption elektromagnetischer Strahlung geeigneter Wellenlänge zur Überführung des Moleküls vom elektronischen Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 . Der Übergang erfolgt nach dem *Franck-Condon-Prinzip*,^{22,23} welches besagt, dass der Elektronenübergang vom S_0 - in den S_1 -Zustand schneller stattfindet (10^{-15} s), als die Kernbewegungen innerhalb des Moleküls (10^{-13} s). Das bedeutet, dass die Anregung ohne Änderung des Kernabstandes – das heißt vertikal im Diagramm (Abbildung 2.5, links) – erfolgt. Da die Elektronen bei diesem Übergang nur in solche Schwingungsniveaus des S_1 -Zustandes gelangen können, bei denen die Wahrscheinlichkeitsdichte groß genug ist, befinden sich die Elektronen nach erfolgter Anregung überwiegend nicht im Schwingungsgrundzustand des S_1 -Niveaus. Es folgt daraufhin eine sogenannte *Vibronische Relaxation* (VR), ein strahlungsloser Abfall in den Schwingungsgrundzustand des S_1 -Elektronenniveaus, von dem aus ein Großteil der Elektronen dann zurück in den S_0 -Zustand relaxiert. Analog der Anregung findet die Relaxation vom S_1 -Niveau in das S_0 -Niveau wiederum nicht zwangsläufig in den dortigen Schwingungsgrundzustand statt, so dass es auch hier am Ende zu einer strahlungslosen VR kommen kann. Bedingt durch die strahlungslose Energieabgabe ist die durch Licht emittierte Energie des Moleküls kleiner als die absorbierte, was in der Gegenüberstellung der UV/Vis- und Photolumineszenzspektren zum sogenannten *Stokes-Shift* führt (Abbildung 2.6).

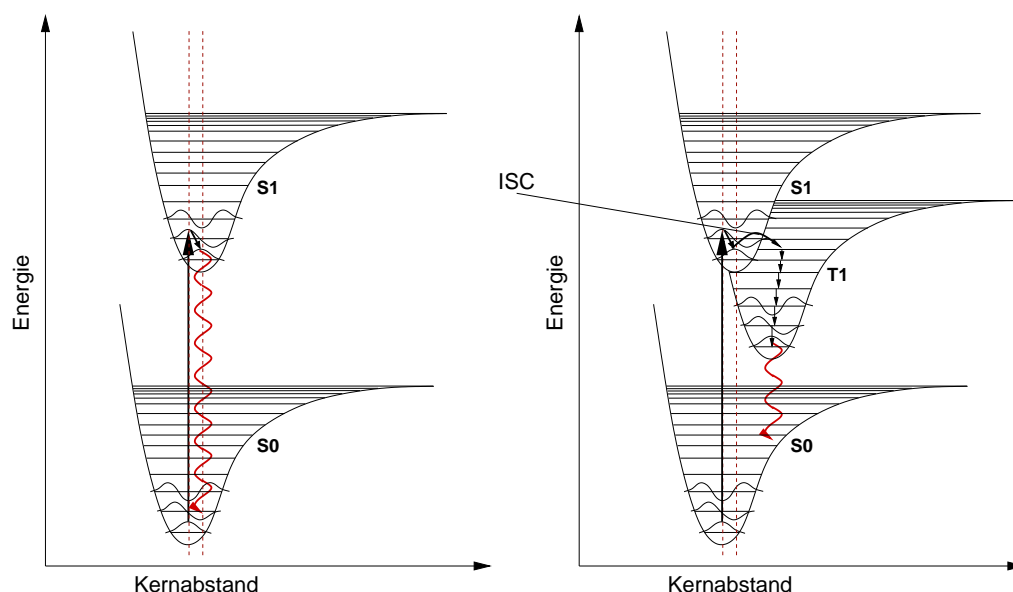


Abbildung 2.5.: Energieschema der Fluoreszenz (links). Vertikaler Übergang vom S_0 in den S_1 -Zustand, darauffolgende VR und Emission mit Abfall in das S_0 -Niveau (links). Energieschema der Phosphoreszenz (rechts). Anregungsübergänge sind analog der Fluoreszenz vertikal. Während der *Vibronischen Relaxation* (VR) erfolgt ein *Inter System Crossing* (ISC) in einen Triplettzustand, von dem aus unter Lichtemission ein Abfall in S_0 stattfindet (rechts).

Im Falle der *Phosphoreszenz* findet im ersten Schritt, wie bei der Fluoreszenz, eine Absorption elektromagnetischer Strahlung statt, welche die Elektronen vom S_0 -Niveau senkrecht in ein geeignetes Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes hebt (Abbildung 2.5, rechts). Es findet anschließend ebenfalls wieder die *Vibronische Relaxation* (VR) statt, bei der das Molekül strahlungslos relaxiert. Während dieses Vorganges kommt es hier jedoch zusätzlich zu einem *Inter System Crossing* (ISC), bei dem eine – nach den Auswahlregeln spinverbotene – Umwandlung des Singulettzustandes in einen Triplettzustand T_1 stattfindet. Diese Umwandlung hat ihre Ursache im Allgemeinen in einer hohen *Spin-Bahn-Kopplung*, z. B. eines d^4 - oder d^5 -Nebengruppenmetalls. Das Energieniveau des nun triplettangeregten Moleküls sinkt anschließend weiter durch eine VR strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand des entsprechenden Triplett-niveaus. Da der strahlungsbehaftete Abfall in den Singulettgrundzustand S_0 ebenfalls einen spinverbotenen Übergang darstellt, kann dieser nicht spontan stattfinden. Der Zustand verbleibt auf dem niedrigsten Schwingungsniveau des T_1 -Zustandes bis ein zufälliges Ereignis (Stoß oder ähnliches) die Spinumkehr und damit die Lichtemission ermöglicht. Dieser Vorgang kann bis zu mehreren Tagen dauern.

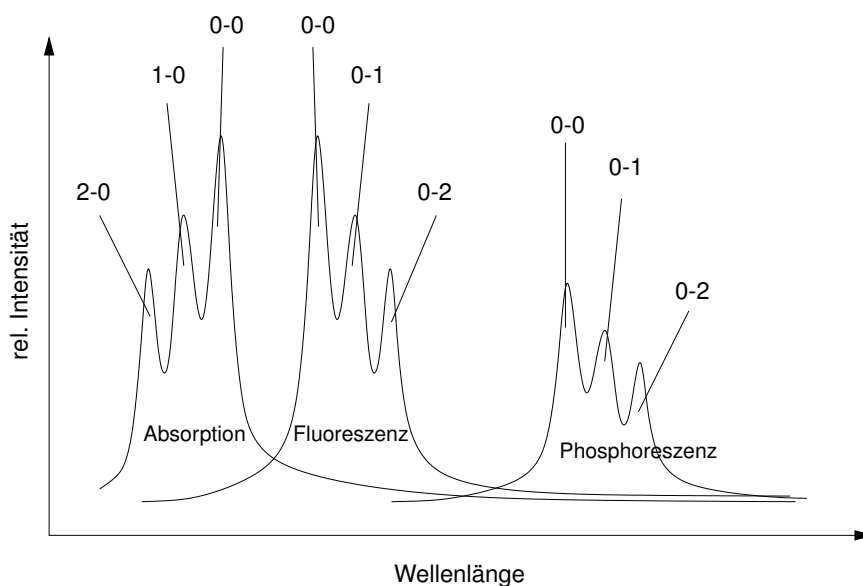


Abbildung 2.6.: Gegenüberstellung schematischer Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren mit ihren jeweiligen Übergängen von $S^1 \leftarrow S^0$ bei Absorption, und von $S^1 \rightarrow S^0$ bei Fluoreszenz bzw. $T^1 \rightarrow S^0$ bei Phosphoreszenz.

Da das Schwingungsgrundniveau des T_1 -Zustandes energetisch niedriger liegt als das des S_1 -Zustandes, findet die Emission der Phosphoreszenz bei niedrigeren Energien (größere Wellenlängen) statt als bei dem konkurrierenden Fluoreszenzvorgang. Diese Energiedifferenz wird als *Singulett-Triplett-Energielücke* ΔE_{ST} bezeichnet und ist als Wellenlängenabstand zwischen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzemission in Abbildung 2.6 dargestellt. Normalerweise sind im Gegensatz zum Fluoreszenzspektrum (anders als skizziert) keine definierten Schwingungsübergänge zu beobachten; das Spektrum erscheint eher als unstrukturierte breitere Bande.

Triplettzustände bei rein organischen, konjugierten Polymeren konnten schon vor längerer Zeit beobachtet werden.²⁴⁻²⁶ Die entsprechenden Phosphoreszenzbanden waren jedoch in den Emissionsspektren der Polymere nicht zu erkennen. Der Nachweis der Phosphoreszenz bei π -konjugierten Polymeren konnte von BÄSSLER im Jahre 2000 erbracht werden.^{27,28} Der spinverbotene Übergang $T_1 \leftarrow S_0$ findet hierbei ohne Einfluss eines Schwermetallions wie Platin oder Iridium statt, wodurch die Intensität dieser Emissionen im Vergleich zur Fluoreszenz sehr gering ist, was an folgenden Gründen liegt:

- wenige ISC-Übergänge
- sehr lange Lebensdauer des angeregten Zustandes T_1 infolge des fehlenden Schwermetalls

- strahlungsloser Zerfall an Strukturdefekten des Polymers und Verunreinigungen in der Polymermatrix.

Ein weiteres Phänomen konjugierter Polymere ist die *verzögerte Fluoreszenz*. Durch *Triplet-Triplett-Auslöschung* (TTA)²⁹ oder durch Rekombination von *Elektron-Loch-Paaren*³⁰ ist eine verzögerte Besetzung des angeregten S_1 -Zustandes möglich, aus dem das Molekül durch Lichtemission in den Grundzustand S_0 zerfällt. Die Emissionsbanden und Übergänge der verzögerten Fluoreszenz sind bis auf die geringere Intensität mit denen der regulären Emissionsspektren identisch.

Bei der Triplet-Triplett-Auslöschung handelt es sich um einen *bimolekularen* Prozess, bei dem zwei Tripletzustände auf einer Polymerkette zu zwei Singulettzuständen rekombinieren, wovon sich einer im Grundzustand S_0 und einer im angeregten Zustand S_1 befindet.²⁸ Dieser zerfällt anschließend in üblicher Art und Weise, jedoch deutlich verspätet zur normalen Fluoreszenzemission.

Bei konjugierten Poly(*p*-phenylenen) (PPP) besteht die Möglichkeit, dass die angeregten S_1 -Zustände in Elektronen-Loch-Paare dissoziieren, welche anschließend (mit Zeitverzug) wieder rekombinieren und erneut einen S_1 -Zustand besetzen, welcher strahlend zerfällt. Im Gegensatz zu kleineren Molekülen (Anthracen und ähnliche) sind bei Polymeren sowohl die Anregung in den S_1 -Zustand als auch in ein Elektronen-Loch-Paar energetisch nahezu gleich.³⁰ Die Häufigkeit, mit der die beiden Ereignisse auftreten und zur verzögerten Fluoreszenz führen, ist abhängig von der Morphologie des Polymers und von der Tatsache, ob sich das Polymer in Lösung befindet oder als Film vorliegt.²⁸

2.4. Organische Emittermaterialien

Die als Emittermaterialien für Organische Leuchtdioden eingesetzten Substanzen lassen sich in zwei Klassen einteilen: *Small-Molecules* in Small-Molecule-Organic-Light-Emitting-Diodes (SMOLED) sowie lumineszierende Polymere in PLEDs (Polymer-Based-Organic-Light-Emitting-Diodes). Der Begriff *Small-Molecules* ist in sofern ein wenig irreführend, da er eher Moleküle mit definierter Struktur bezeichnet als dass dieser eine Aussage über das zugrundeliegende Molekulargewicht trifft.

2.4.1. Small-Molecules-Emitter

Small-Molecules besitzen im Gegensatz zu Polymeremittern ein definiertes Molekulargewicht, welches im Allgemeinen 3000 g/mol nicht übersteigt. Es handelt sich hierbei meist um polyaromatische Verbindungen oder Metallkomplexe, die – je nach Anwendungs- bzw. Verarbeitungsart – löslichkeitsvermittelnde Substituenten besitzen können. Normalerweise werden jedoch mittels Sublimation ver-

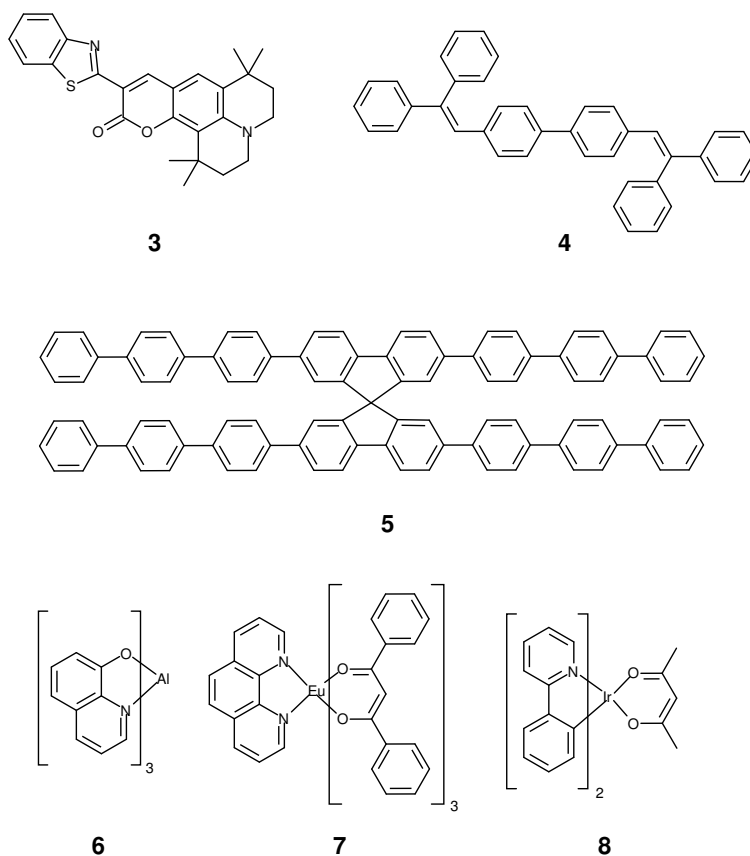


Abbildung 2.7.: Beispiele von *Small-Molecules*-Emittlern: Cumin C545T **3** (grün, 550 nm), DPVBI **4** (blau, 480 nm), Spiro-8Φ **5** (violett-blau 395 u. 418 nm) und Alq₃ **6** (grün 550 nm) sind Fluoreszenzemitter. Bei den beiden Schwermetallkomplexen Eu(dbm)₃(phen) **7** (rot, 620 nm) und Ir(ppy)₂(acac) **8** (grün, 516 nm) handelt es sich um Triplettemitter.

arbeitbare Substanzen verwendet, da der Sublimationsvorgang gleichzeitig eine gute Reinigungsmethode darstellt. Implizit wird meist davon ausgegangen, dass Small-Molecules in der OLED-Fabrikation mittels *Dampfphasen-Abscheidung* (engl.: vapor-deposition, VD) verarbeitet werden. Aus Lösung verarbeitbare Small-Molecules-Substanzen weisen allgemein schlechtere Filmbildungseigenschaften auf als polymere Emitttermaterialien, weshalb bei lösungsbasierter Verarbeitung üblicherweise Polymere zur Anwendung kommen.

Strukturell handelt es sich bei Small-Molecules-Systemen um kondensierte Polyaromaten, Stilbenderivate,³¹ Laserfarbstoffe, Porphyrine und oligoaromatische Spirofluorenverbindungen. Weiterhin finden auch fluoreszierende und phosphoreszierende Metallkomplexe (Alq₃,² Ir(ppy)₂(acac),³² Pt(ppy)(acac)³³ und diverse Europiumkomplexe^{34,35}) mit steigender Tendenz Anwendung.

Small-Molecules besitzen eine Reihe von Vorteilen gegenüber Polymeremittern, welche ihre z. Zt. starke Verbreitung ($\geq 95\%$) in kommerziellen Bereichen erklären. So lassen sich Nebenprodukte und damit potentielle Defekte leichter entfernen. Die Bauteilpräparation mittels Hochvakuumabscheidung ermöglicht höchste Reinheiten ohne eine aufwendige Reinrauminfrastruktur. Der letzte Punkt stellt aber auch den entscheidenden Nachteil dar. Zur Bauteilproduktion sind teure Hochvakuumanlagen notwendig, welche darüber hinaus die maximal möglichen Deviceabmessungen begrenzen. Aus Lösung verarbeitbare Small-Molecules-Materialien leiden unter denselben Problemen wie Polymere. Desweiteren können diese Substanzen zur Kristallisation neigen, was wiederum die Tendenz zu höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten steigert.

2.4.2. Polymere Emittermaterialien für OLEDs

Nach der Entdeckung der Elektrolumineszenz an unsubstituiertem Poly(*p*-phenylen-vinyl) (PPV) durch FRIEND und HOLMES im Jahre 1990,³ wurde eine Vielzahl von entlang der Hauptkette π -konjugierten Polymeren zur Anwendung in OLEDs entwickelt und stetig verbessert. Die zahlreichen publizierten Substanzen basieren meist auf zwei Grundstrukturen: Auf der Poly(arylen-vinyl)-Struktur, deren einfachster Vertreter das PPV **9** ist, und auf der Polyarylen-Struktur, bei welcher es sich im einfachsten Fall um Poly(*p*-phenylen) (kurz PPP) **12** handelt. Die ebenfalls anfänglich in Betracht gezogenen Poly(*p*-phenylen-ethinylene) (PPE) sind nach heutigem Wissen unter den Betriebsbedingungen einer OLED wenig haltbar.⁸

Polymere Emittermaterialien besitzen gute filmbildende Eigenschaften, wenn eine substanzspezifische Mindestkettenlänge erreicht wird. Sie können aus Lösung mittels zum Beispiel Spin- oder Dipcoating verarbeitet werden. Desweiteren bieten sie die Möglichkeit, durch sogenannte *Ink-Jet-Printing*- oder *Offsetdruck*-Verfahren aufgebracht zu werden, was z. B. größere Deviceabmessungen als bei der Dampfphasenabscheidung ermöglicht. Jedoch sind die Reinheitsanforderungen während der Synthese und bei der Verarbeitung der Polymere im Gegensatz zu den Small-Molecules deutlich höher, da die Vakuumsublimation als Reinigungsstufe entfällt.

Unsubstituiertes PPV **9** ist ein gelbes, unlösliches Pulver, welches nach optischer oder elektrischer Anregung grünes Licht emittiert. Zur Devicepräparation wird ein lösliches Precursorpolymer aufgebracht und dieses anschließend in das eigentlich leuchtaktive Polymer umgewandelt. Um lösliche Polymere zu erhalten, wurden desweiteren mit Alkyl- und Alkoxygruppen substituierte Derivate hergestellt, wie das kommerziell erhältliche Poly(methoxy-2(ethyl)-hexyloxy-*p*-phenylen-vinyl) (MEH-PPV) **10**.^{36,37} Neben der Erhöhung der Löslichkeit lässt sich über die Art der Substituenten auch der emittierte Spektralbereich des Po-

lymeren einstellen. Einfache Alkylgruppen bewirken meist nur eine geringfügige Veränderung des Emissionsspektrums gegenüber unsubstituiertem PPV. Alkoxy-substituenten an der Phenyleneinheit hingegen führen zu rotverschobenen Emissionen. Das Anbringen von elektronenziehenden Gruppen an der Vinyleneinheit (z. B. Nitrile bei CN-PPV **11**) verstärkt diesen Effekt zusätzlich (Push-Pull-System). Rein blau leuchtende PPVs sind nur mit großem Aufwand darstellbar, weshalb ihr Einsatzgebiet sich üblicherweise über den Spektralbereich von grün bis rot erstreckt.

Polymere auf der Basis der Poly(*p*-Phenylene)-Struktur decken dagegen den Spektralbereich vom nahen UV bis zu Blaugrün/Türkis ab. LEISING verwendete als erster unsubstituiertes PPP **12** als Emitttermaterial zur Erzeugung von blaugrünem Licht (460 nm). Wie auch bei den PPVs ist unsubstituiertes PPP **12** ab ca. fünf Phenyleneinheiten unlöslich und unschmelzbar, weshalb es ebenfalls nur mittels Precursorrouten in der Devicepräparation verwendbar ist. Löslichkeitsvermittelnde Seitenketten wie Alkyl-³⁸ oder Alkoxygruppen³⁹ **13** ermöglichen die Verarbeitung aus Lösung. Im Gegensatz zu den PPVs **9** erzeugen Alkoxy-substituenten bei den PPPs einen hypsochromen Shift des Emissionsspektrums. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch die Einführung eines Substituenten die Verdrillung der Phenyleneinheiten untereinander stärker ausfällt als ohne, wodurch die intramolekularen Wechselwirkungen der π -Elektronensysteme der einzelnen Phenyleneinheiten vermindert werden. Mit der Zunahme der Verkippung geht auch meist eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute einher.⁸

Durch Verbrückung benachbarter Phenylene konnte die Verdrillung der Einheiten trotz Seitenketten vermindert und das Ringsystem nahezu planarisiert werden. SCHERF und MÜLLEN konnten als erste solche sogenannte Leiter-Poly(*p*-phenylene) (LPPPs, Laddertype-Poly(*p*-phenylene) **16**) aufbauen.^{40–42} Diese Materialien besitzen in Lösung ein Emissionsmaximum bei 470 nm. In Filmen jedoch erwies sich diese Blauemission als nicht stabil und ging langsam in eine Gelbemission mit einem Maximum bei ca. 560 nm über. Dieses Verhalten wurde lange Zeit auf die Bildung von Excimeren zurückgeführt.^{43–49}

Einen Mittelweg zwischen den einfachen PPPs und den vollständig verbrückten LPPPs stellen die – häufig als Stepladder bezeichneten – Polyfluorene **14**⁵⁰ und die Polyindenofluorene **15**⁵¹ dar, welche relativ zu LPPP deutlich blauverschobene Emissionsspektren erzeugen und im Gegensatz zu den substituierten Poly(*p*-phenylenen) mit einer hohen Fluoreszenzausbeute aufwarten.

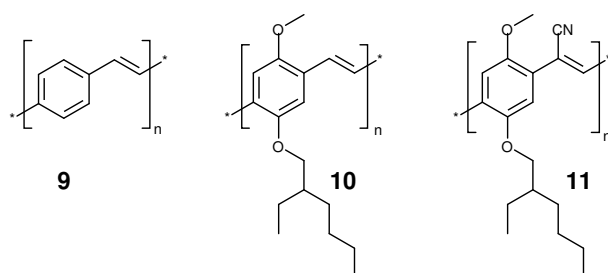


Abbildung 2.8.: Beispiele von Poly(*p*-phenylen-vinylene) (PPVs). Unsubstituiertes PPV **9** ($\lambda = 520$ nm), MEH-PPV **10** ($\lambda = 620$ nm) und CN-PPV **11** ($\lambda = 710$ nm).

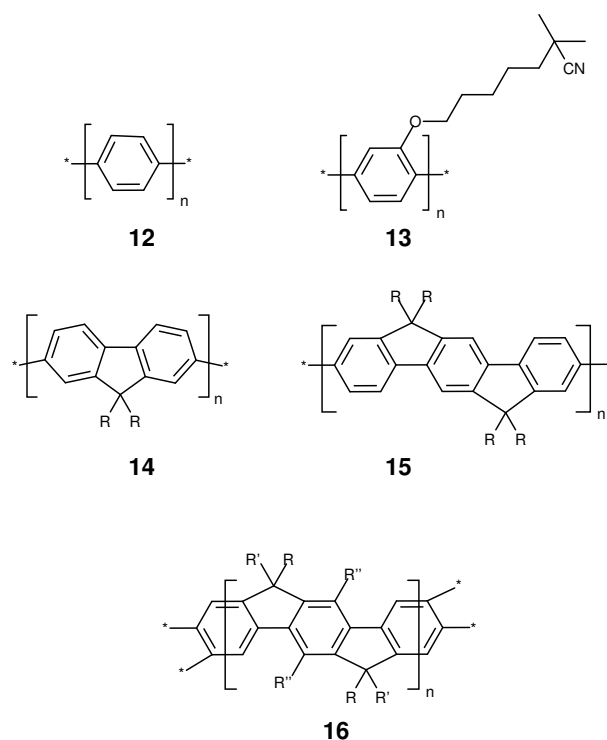


Abbildung 2.9.: Beispiele von auf der Poly(*p*-phenylen)-Struktur basierenden Emittermaterialien: Poly(*p*-phenylen) (PPP) **12** ($\lambda = 560$ nm), CN-PPP **13** ($\lambda = 420$ nm), Polyfluorene **14** ($\lambda \approx 420$ nm), Polyindenofluorene **15** ($\lambda \approx 430$ nm) und Laddertype-Poly(*p*-phenylene) (LPPP) **16** ($\lambda = 460$ nm).

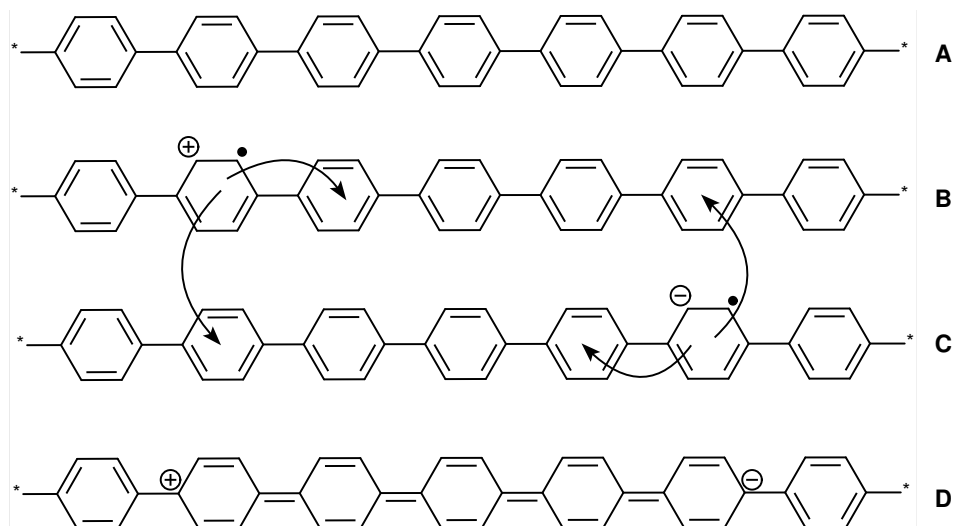


Abbildung 2.10.: Mechanismus des Ladungstransportes (intra- und intermolekular) und Bildung der für die Elektrolumineszenz verantwortlichen Energiezustände am Beispiel unsubstituierten Poly(*p*-phenylens). Neutral A, positives Polaron B, negatives Polaron C, Frenkel-Exciton D.

2.5. Mechanismus der Ladungsträgerbewegung in Poly(*p*-phenylenen)

Neutrales Poly(*p*-phenylen) verfügt im Gegensatz zu Metallen oder dotiertem Polyacetylen nicht über Elektronen im Leitungsband. Die zur Leitfähigkeit notwendigen Ladungsträger (Kationen sowie Anionen) werden durch Anlegen einer hinreichend hohen Spannung in das Polymer injiziert, was formal einer Oxidation bzw. Reduktion entspricht. Die entstehenden Radikal-Kationen bzw. -Anionen werden als *Polaronen* bezeichnet. Sie führen zur Ausbildung einer chinoiden Struktur innerhalb der Polymerhauptkette (siehe Abbildung 2.10). Diese chinoiden Struktur bedingt durch Knicke in der Polymerkette eine Strukturverzerrung der umliegenden Matrix, so dass der Ladungstransport selbst entlang der Kette gehemmt ist und deshalb einem Hüpfprozess entspricht, welcher eine Mindestanregungsenergie benötigt. Durch das angelegte Feld bewegen sich die Ladungsträger dann in Richtung Gegenelektrode teils entlang der Hauptkette teils durch Hopping von Kette zu Kette. Beim Zusammentreffen eines positiven Polarons mit einem negativen kommt es zur Ausbildung eines *Elektronen-Loch-Paares*, eines Frenkel-Excitons, welches energetisch im S_1 -Elektronenniveau liegt und eine messbare Lebensdauer besitzt. Der Zerfall dieses angeregten Zustandes in das S_0 -Niveau führt zur Emission von Licht.

Der Abstand der Elektronenniveaus S_0 und S_1 – und somit der Wellenlängenbereich des emittierten Lichtes – ist unter anderem abhängig von der effektiven Konjugationslänge des Polymers und entspricht oft recht gut dem Photolumineszenzspektrum des Materials. Jedoch wird bei der Elektrolumineszenz nicht dieselbe Lumineszenzquantenausbeute wie bei der Photolumineszenz erreicht. Der Grund hierfür liegt darin, dass es sich bei der Elektrolumineszenz um die Folge eines Elektronenrekombinationsprozesses handelt. Von den – durch die Spinstatistiken vorgegebenen – vier Elektronenkombinationsmöglichkeiten kann lediglich ein Zustand, der Singulettzustand, durch Lichtemission relaxieren, was zu einer Quantenausbeute von maximal 25% führt (vergleiche hierzu Abschnitt 2.2). Im Gegensatz hierzu liegt die Quantenausbeute bei Lichtemission als Folge von Photoanregung bei deutlich höheren Werten, da die Anregung hier grundsätzlich Singulettzustände liefert.

2.6. Darstellung von Poly(*p*-phenylen)- und Polyfluoren-Systemen

2.6.1. Allgemeines

Die Versuche zur Darstellung von substituierten und unsubstituierten Poly(*p*-phenylenen) reichen zurück bis in die 1950er Jahre durch KERN, welcher entsprechende Systeme durch *Ullmannkupplung* herstellte.^{52,53} In den 1960ern folgte KOVACIC, welcher vor allem unsubstituierte Polyphenylene durch elektrochemische oder chemische Oxidation synthetisieren konnte.^{54,55}

Die Thematik wurde nach längerer Pause erst wieder von YAMAMOTO gegen Ende der 1970er Jahre aufgegriffen, als er versuchte, verschiedene phenylenbasierte Polymere mittels *Yamamotokupplung* zu synthetisieren. Neue übergangsmetallkatalysierte Methoden zur Aryl-Aryl-Kupplung wurden erstmals von REHAHN und SCHLÜTER dazu genutzt, lösliche Poly(*p*-phenylene) herzustellen.^{56,57}

Die Routen zur Darstellung von Polyphenylenen lassen sich in vier Klassen einteilen:

- a. Direkte Oxidation von Benzol (KOVACIC-Route)
- b. Elektrochemische Polymerisation
- c. Dehydratisierung von Polycyclohexadienen und verwandte Routen
- d. Übergangsmetallkatalysierte/-initiierte Kreuz-/Homokupplung (Yamamoto, Ullmann, Kumada, Negishi, Stille, Suzuki, ...)

Die Routen *a* und *b* liefern regionspezifische, meist unsubstituierte und unlösliche Polyphenylene. Die Anwendung in elektronischen Bauteilen ist nur mittels

Verarbeitung eines Polymerprecursors möglich. Weiterhin wird die elektrochemische Polymerisation mitunter noch zur Polythiophen- und Polypyrrolsynthese genutzt.

Inzwischen finden überwiegend übergangsmetallkatalysierte/-initiierte Kupplungsreaktionen (Route *d*) Anwendung zur Synthese von Polyarylsystemen. Zur Darstellung dieser Strukturen – die beschriebenen Synthesemethoden sind nicht nur auf Poly(*p*-phenylene) begrenzt – sind prinzipiell sämtliche Aryl-Aryl-Homo- und -Kreuzkupplungsreaktionen der organischen Synthesechemie anwendbar. Sie besitzen gegenüber elektrochemischen oder oxidativen Methoden den Vorteil höchster Regioselektivität. Um hohe Molekularmassen zu erreichen, müssen sich jedoch sämtliche Edukte in eine reaktive Form überführen lassen, wie beispielsweise mittels quantitativen Umsatzes eines Arylhalogenids in ein entsprechendes Arylgrignardreagenz. Der letzte Punkt stellt ein entscheidendes Hindernis für viele Kreuzkupplungen dar, bei denen entsprechende Kupplungskomponenten erst *in situ* hergestellt werden. Aus diesem Grund finden für Polymerisationsreaktionen nur Kreuzkupplungen Anwendung, bei welchen beide Kupplungskomponenten definiert vorliegen. Aus dem gleichen Grunde haben sich bei den Homokupplungen nur die nickelinitiierte Yamamotokupplung und bei den palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen die Suzuki- (Polyphenylene) und Stillekupplung (Polythiophene) durchgesetzt. Abbildung 2.11 auf Seite 25 zeigt die bislang verwendeten Methoden.

Die zur Synthese von Polyphenylenen anwendbaren Reaktionen können ebenfalls allesamt zur Darstellung von Polyfluorenen genutzt werden. Hierbei zeigt sich aber die leichtere Oxidierbarkeit des Fluorens im Verhältnis zu Benzol, so dass für die elektrochemische und die oxidative Polymerisation deutlich mildere Bedingungen bzw. schwächere Oxidationsmittel ausreichen. Wie auch bei den Polyphenylenen liefern die oxidativen sowie elektrochemischen Methoden regioirreguläre Produkte, so dass sich wiederum nur die übergangsmetallinitiierten/-katalysierten Reaktionen auf breiter Basis durchgesetzt haben. Trotz der höheren Reaktivität von Fluorendihalogeniden finden auch hier nur dieselben Kupplungstypen wie bei den Polyphenylensynthesen Anwendung. In Abbildung 2.12 auf Seite 25 sind die bislang verwendeten Methoden gezeigt.

2.6.2. PPP und PF durch oxidative und elektrochemische Kupplung

Die direkte oxidative und elektrochemische Polymerisation von Benzol zu unsubstituierten Polyphenylenen wurde von Kovacic Anfang der 1970er Jahre beschrieben.^{54,55} Das Interesse galt damals weniger der Materialforschung als mehr der Methodik zum Aufbau polyaromatischer Verbindungen. Die Reaktion wird in einer Salzmischung aus AlCl_3 als Lewisäure und CuCl_2 als Oxidationsmittel oder in FeCl_3 durchgeführt. Bei einer elektrochemischen Polymerisation wird das Mo-

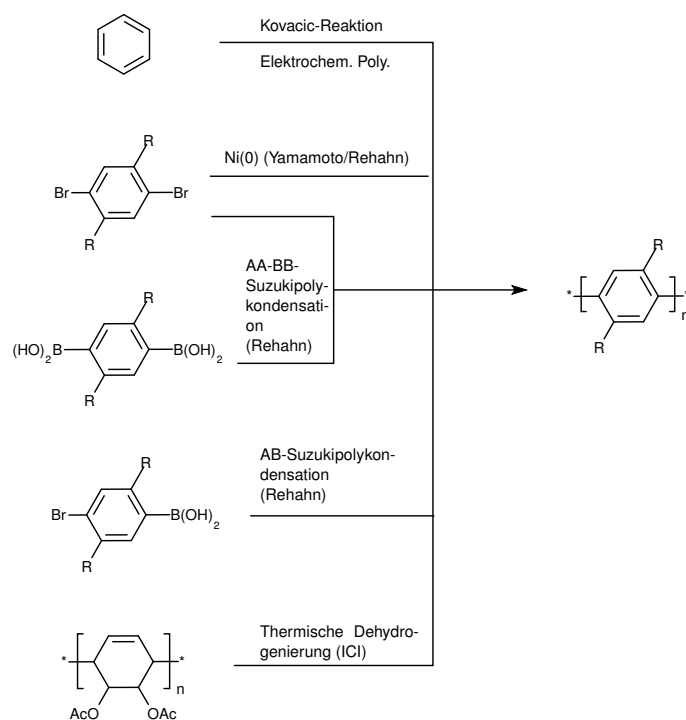


Abbildung 2.11.: Methoden zur Darstellung von Polyphenylenen

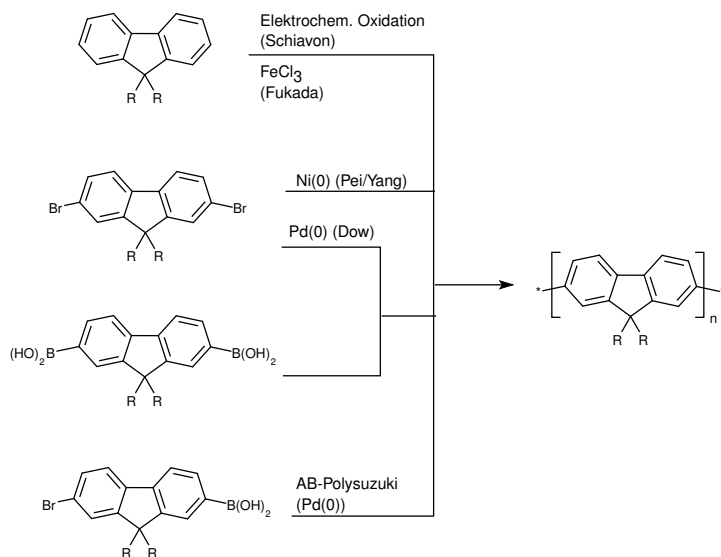


Abbildung 2.12.: Methoden zur Darstellung von Polyfluorenen

nomer anodisch oxidiert. Die Polymerisation verläuft dabei über Radikalkationen und ist wenig regioselektiv, weshalb auch die Möglichkeit der Verzweigung und des Ringschlusses sowie der Vernetzung besteht. Wegen der undefinierten Struktur und der verschwindend geringen Löslichkeit fand diese Route weder in der Synthesechemie noch die neue Substanzklasse bei Physikern und Materialwissenschaftlern Widerhall.

Die Synthese unsubstituierter Polyfluorene wurde erstmals von SCHIAVON beschrieben.⁵⁸ Die Gruppe, welche sich auf dem damals neuen Gebiet elektroaktiver leitfähiger Polymere betätigte, nutzte die Elektropolymerisation zur Abscheidung eines Polymerfilms auf der Anode. Wie auch bei den Polyphenylenen verläuft die Reaktion wegen des radikalkationischen Mechanismus nicht regioselektiv.

Das erste lösliche Polyfluoren wurde von FUKADA gegen Ende der 1980er Jahre publiziert.⁵⁹ Als Monomere wurden 9-mono- und 9,9-disubstituierte Fluorene verwendet, welche mit Eisen(III)chlorid oxidativ polymerisiert wurden. Vermutlich wegen der regioirregulären Struktur und/oder der hohen metallischen Verunreinigungen weichen die spektralen Eigenschaften der so erhaltenen Materialien deutlich von Polyfluorenen, welche über andere Routen hergestellt wurden, ab: sie weisen ein deutlich rotverschobenes Emissionsmaximum bei $\lambda = 470 \text{ nm}$ auf.⁶⁰ Dieses und die geringe Fluoreszenzquantenausbeute führten dazu, dass diese Methodik keine allgemeine Anwendung fand.

2.6.3. Selektive Aryl-Aryl-Verknüpfung mittels Suzuki-Kupplung

Bereits bei der Synthese der ersten Poly(*p*-phenylene) in den 1950ern wurde eine erhöhte Löslichkeit der Oligo- bzw. Polymere durch Anknüpfung von Seitenketten vermutet.⁵² Dieser Ansatz wurde gegen Ende der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts von REHAHN und SCHLÜTER aufgegriffen.^{38,56} Sie synthetisierten erstmals lösliches Poly-2,5-dihexyl-1,4-phenylen mittels der von SUZUKI entwickelten^{61,62} und von MILLER verbesserten⁶³ palladiumkatalysierten Kreuzkupplung von Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden.

Zur Herstellung von polyfluorenbasierten PPP-Systemen fand diese Methode erst einige Zeit später Anwendung in Form der AA/BB-Polykondensation durch LEClerc *et. al*⁶⁴⁻⁶⁸ und INBASEKARAN und Woo von der *Dow Chemical Company*.^{69,70}

Bei der Darstellung von Polyarylenen mithilfe der Suzukikupplung handelt es sich um eine *Polykondensationsreaktion* und somit um eine *Stufenwachstumsreaktion*. Prinzipiell kann – je nach anvisierter Polymerstruktur – die Synthese auf zwei Wegen erfolgen: auf der AB- und der AA/BB-Variante. Bei der AB-Polykondensation (Abbildung 2.13; Weg A) wird nur ein Monomer benötigt, welches beide komplementären Kupplungsgruppen enthält – im Falle der Suzukireaktion eine Boronsäuregruppe und ein Halogen. Bei der AA/BB-Polykondensation

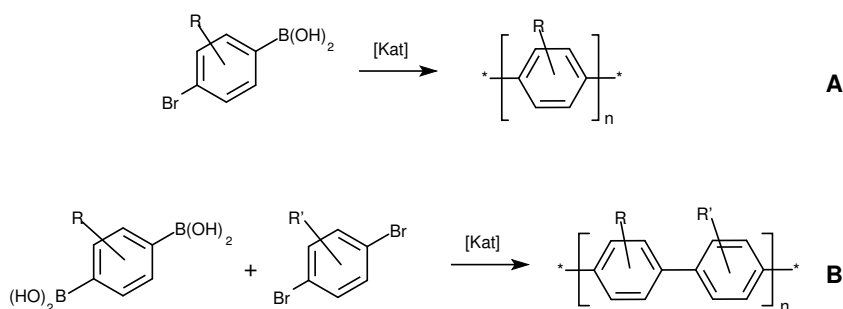


Abbildung 2.13.: Allgemeines Schema der Suzukipolykondensation. Die Reaktion verläuft regioselektiv an den Positionen der Halogen- bzw. der Boronsäurefunktionalität. Je nach Monomeren kommt die AB- (**A**) oder die AA/BB-Kondensationsmethode (**B**) zum Einsatz.

(Abbildung 2.13; Weg **B**) sind zwei Arten von Monomeren erforderlich, bei denen beide die komplementären Funktionalitäten jeweils zweimal im selben Molekül enthalten – entsprechend also eine Aryldiboronsäure und ein Aryldibromid.

Beide Synthesewege besitzen ihre Vor- und Nachteile. Da es sich bei der Polysuzukireaktion, wie bereits erwähnt, um eine Polykondensation handelt, sind hohe Umsätze zum Erreichen von hohen Molekulargewichten zwingend notwendig. Dies ergibt sich aus der vereinfachten Gleichung nach CAROTHERS, welche den Verlauf des mittleren Polymerisationsgrades \overline{P}_n in Abhängigkeit des Umsatzes p beschreibt:

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1-p} \quad (2.3)$$

Man erkennt, dass erst ab einem Umsatz von 95% die Grenze zum Polymer ($\overline{P}_n = 20$) überschritten wird. Diese vereinfachte Gleichung beschreibt jedoch nur Systeme, bei denen die beiden bifunktionellen Kupplungskomponenten exakt im Verhältnis 1:1 vorliegen. Bei nichtstöchiometrischen Systemen muss obige Gleichung um einen Stöchiometriefaktor r erweitert werden:

$$\overline{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (2.4)$$

mit

$$r = \frac{n_A}{n_B} \leq 1 \quad (2.5)$$

Die Werte für n_A (Unterschusskomponente) und n_B entsprechen den Anteilen der jeweiligen Kupplungsfunktionalitäten. Der maximal mögliche Polymerisationsgrad \overline{P}_n wird bei $r = 1$ erreicht.

Ein Vorteil der AB- gegenüber der AA/BB-Strategie ist – perfekte Reinheit der Substanzen vorausgesetzt – das immer ideale, stöchiometrische Verhältnis der beiden Kupplungsgruppen, da im Falle des AA/BB-Polykondensationstyps durch

Verunreinigungen und Wägefehler der Faktor r immer kleiner eins ist. Die erreichbaren Molmassen liegen somit bei AB-Systemen prinzipiell höher – sehr reine Ausgangsverbindungen und fehlende Nebenreaktionen vorausgesetzt.

Der Vorteil des AA/BB-Polykondensationstyps andererseits besteht z. B. in der Möglichkeit, streng alternierende Copolymere herzustellen, während bei dem AB-Polykondensationstyp nur statistische Copolymere möglich sind.

Wie sehr viele Kreuzkupplungsreaktionen verwendet auch die Suzukireaktion auf Palladium basierende Katalysatoren. Im Laufe der Jahre sind hierfür verschiedenste Systeme entwickelt worden. Sehr häufig werden einfache Katalysatorkomplexe, basierend auf Precursorkomplexen wie $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2$ oder $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, eingesetzt. Das Zentralmetall besitzt hier die Oxidationsstufe +2. Katalysatorsysteme, bei denen das Palladium die Oxidationsstufe Null besitzt, wie in Tetrakis-triphenylphosphino-palladium(o) oder Tris-(tri-*o*-tolylphosphino)-palladium(o), finden wegen ihrer Luftempfindlichkeit und der damit verbundenen umständlichen Lagerung und Handhabung seltener Anwendung.

Der allgemeine Katalysezyklus für Kreuzkupplungen (Abbildung 2.14) geht von Palladium(o) aus, welches zwischen Aromat und Halogenatom insertiert (*Oxidative Addition*). Die Komplexgeometrie geht hierbei von einer tetraedrischen in eine quadratisch-planare über. Es folgt die – bei der Suzuki-Kupplung basenunterstützte – *Transmetallierung* der Organometallkomponente (Boronsäure) durch den Aryl-Palladium-Komplex. Die zunächst *transständigen* Aryle lagern sich zu einem *cis*-Komplex um, aus welchem unter *reduktiver Eliminierung* das verknüpfte Biaryl ausgekoppelt wird und man wieder die Ausgangsstufe Palladium(o) erreicht.⁶²

Werden allerdings Pd-Komplexe der Oxidationsstufe +2 bei der Katalyse eingesetzt, müssen diese zunächst reduziert werden, was durch oxidative Kupplung zweier Boronsäuren erreicht wird. Diese bekannte Reaktion zur Aktivierung des Katalysatorkomplexes^{71–73} wurde mechanistisch untersucht⁷⁴ und bereits zur Synthese von symmetrischen Biphenylen^{75,76} eingesetzt. Bei Polymerisationen wird hierdurch aber der Anteil an Boronsäuregruppen relativ zu den Bromiden reduziert, was sich gemäß Gleichung 2.4 und 2.5 negativ auf den maximal möglichen Polymerisationsgrad auswirkt. Dies ist besonders beim AB-Polykondensationstyp problematisch, da hier kein Nachdosieren der Boronsäurekomponente möglich ist. Aus diesem Grund werden für Polykondensationsreaktionen Katalysatoren im Oxidationszustand Null bevorzugt.

2.6.4. Selektive Aryl-Aryl-Verknüpfung mittels Yamamotokupplung

Basierend auf den Arbeiten von SEMMELHACK über Ni(o)-vermittelte Homokupplungen von Halogenaromaten,⁷⁷ und um TAMAO und KUMADA über nickelkata-

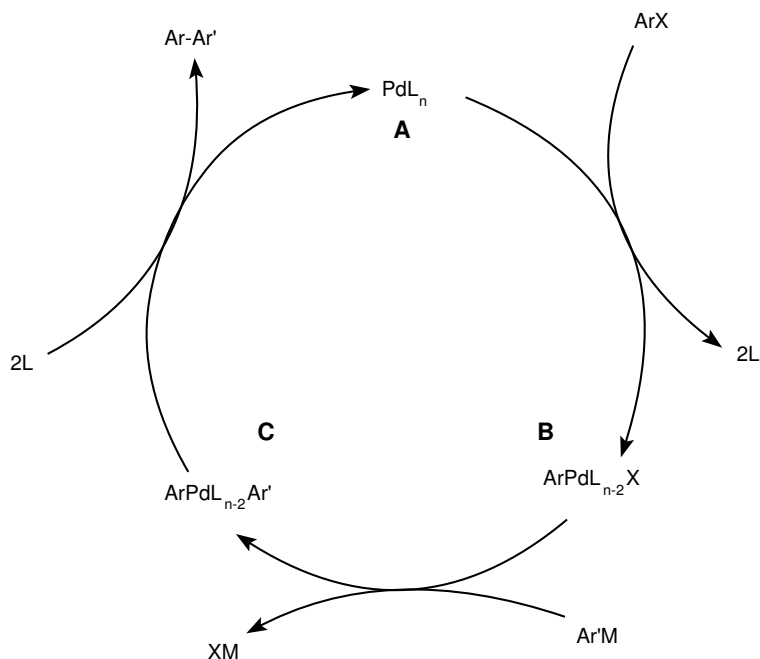


Abbildung 2.14.: Von SUZUKI vorgeschlagener Katalysezyklus der Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion⁶², ausgehend von Palladium(o) A. Unter Abspaltung von Liganden durch *Oxidative Addition* bildet sich B. Es folgt eine *Transmetallierung* nach C. Unter *reduktiver Eliminierung* des Kupplungsproduktes $Ar-Ar'$ bildet sich die katalytisch aktive $Pd(o)$ -Spezies zurück (Punkt A).

lysierte Alkylgrignard-Arylhalogenid-Kupplungen,⁷⁸ führte YAMAMOTO als erster regioselektive Polykondensationen von *p*- und *m*-Dichlor- und Dibrombenzolen, von *p*-Dibrombiphenylen und 2,5-Dibrompyridinen zu den entsprechenden Pyridylen- und Phenylenpolymeren durch.^{79–81} Wie auch schon bei anderen Polyphenylensynthesen, waren auch diese Polyphenylene abhängig von ihrer Struktur nicht bis wenig löslich in z. B. heißem Toluol. REHAHN und SCHLÜTER versuchten noch vor Einsatz der Suzukireaktion (Abschnitt 2.6.3), die Yamamotokupplung zur Darstellung von löslichen Poly(*p*-phenylenen) zu nutzen, erzielten jedoch nur Oligomere.⁵⁷ In der Folgezeit verbesserte YAMAMOTO die Reaktion durch Variation der verwendeten Liganden am Übergangsmetall.⁸² PEI und YANG synthetisierten 1996 das erste, durch Seitenketten am Brückenkohlenstoff lösliche 2,7-Polyfluoren aus dem entsprechenden 2,7-Dibromfluoren mittels Yamamotokupplung.⁵⁰

Die Yamamotokupplung geht üblicherweise von einer $Ni(o)$ -Spezies aus, welche entweder aus der Homokupplung zweier Grignardreagenzien erzeugt wird oder mittels direkter Reduktion des Nickels durch ein zugesetztes unedles Me-

tall wie Magnesium oder (häufiger) Zinkstaub. Ebenfalls möglich ist auch eine elektrochemische Reduktion von Ni(II).⁵⁸

SEMMEHACK, YAMAMOTO und KOCHI führten im Laufe der Jahre detaillierte mechanistische Studien zu dieser Reaktion durch. Letzterer kam dabei zu dem Schluss, dass der Mechanismus den Charakter einer Radikalkettenreaktion aufwies^{83,84}. Demgegenüber ermittelten SEMMEHACK⁸⁵ und YAMAMOTO⁸² einen nicht-radikalischen, mehrstufigen Reaktionsverlauf. YAMAMOTO postulierte basierend auf diesen Ergebnissen den folgenden Mechanismus:

- a. $\text{Ni(COD)}_2 + \text{bipy} \rightleftharpoons \text{Ni(bipy)(COD)} + \text{COD}$
- b. $\text{Ni(bipy)(COD)} + \text{Ph-Br} \rightarrow (\text{bipy})\text{Ni(Br)(Ph)}$
- c. $2 (\text{bipy})\text{Ni(Br)(Ph)} \rightarrow (\text{bipy})\text{Ni(Ph)(Ph)} + \text{Ni(bipy)(Br)}_2$
- d. $(\text{bipy})\text{Ni(Ph)(Ph)} \rightarrow \text{Ph-Ph} + \text{Ni(bipy)}$

Der erste Schritt **a** ist der Austausch eines COD-Liganden durch einen 2,2'-Bipyridinliganden, wobei das Gleichgewicht auf der Seite des gebildeten heteroleptischen Nickelkomplexes liegt ($K \approx 400$ bei 26°C).⁸⁶ Dieser Komplex erweist sich als deutlich reaktiver gegenüber der anschließend folgenden *Oxidativen Addition* als der von SEMMEHACK ursprünglich verwendete reine Ni(COD)_2 -Komplex. Als nächster Schritt **b** folgt die *oxidative Addition* des Halogenaromaten an den heteroleptischen Nickelkomplex unter Eliminierung des COD-Liganden. Der geschwindigkeitsbestimmene Schritt der Reaktionssequenz ist hierbei die bimolekulare Disproportionierung zweier $\text{Ni(II)(Ar)(Br)(bipy)}$ -Komplexe in Schritt **c**. Dieser kann auch als Analogon des *Transmetallierungsschrittes* bei Kreuzkupplungen angesehen werden. Der entstehende $\text{Ni(II)(Br)}_2(\text{bipy})$ -Komplex nimmt am weiteren Reaktionsgeschehen nicht mehr teil.

Der $\text{Ni(II)(Ar)}_2(\text{bipy})$ -Komplex reagiert unter *reduktiver Eliminierung* des gekuppelten Diarylproduktes zu einem Ni(0)(bipy) , welcher mit freiem COD wieder zum reaktiven heteroleptischen Ni(COD)(bipy) -Komplex reagiert (Schritt **d**). Um diese Reaktion zu begünstigen, wird dem Reaktionsansatz zusätzliches Cyclooctadien zugesetzt. YAMAMOTO fand weiterhin heraus, dass der Zusatz von zwei Äquivalenten Bipyridin – und damit die begünstigte Bildung des Ni(bipy)_2 -Komplexes – die Kupplungsreaktion deutlich verlangsamt.

Die Gesamtreaktion kann aufgrund der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilschritte **a**, **b** und **d** als in zweiter Ordnung bezüglich des Disproportionierungsschrittes **c** angesehen werden. Die dabei auftretenden Übergangszustände konnten jedoch noch nicht spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch eine Beteiligung des Lösemittels während der Reaktion ist anzunehmen, da diese in unpolaren Lösemitteln wie Toluol deutlich langsamer abläuft als in z. B. DMF.

Die Geschwindigkeit der *Oxidativen Addition* ist, außer von den eingesetzten Komplexen und Liganden, auch abhängig von den Substituenten des eingesetzten Halogenaromaten. So nimmt die Additions geschwindigkeit in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu. Verstärken lässt sich dieser Effekt noch durch elektronenziehende Gruppen in Paraposition zu dessen Halogenatom.

Während auch für die reduktive Eliminierung die Reaktionsgeschwindigkeit – bedingt durch die sinkende Bindungsstärke des Halogens zum Nickel – in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zunimmt, sind für Substituenten, welche paraständig zur Nickel-Kohlenstoffbindung stehen, gegenteilige Effekte zu verzeichnen: Elektronenziehende Gruppen verlangsamen hier die reduktive Eliminierung zum entsprechenden Biaryl.

2.7. Defekte in Polyfluorenen und verwandten Systemen

Defektstrukturen in lumineszierenden Polymeren stellen ein besonderes Problem dar, da diese im Polymer verbleiben und nicht durch Aufreinigung entfernt werden können. Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass die meisten Defekte, wenn sie oberhalb einer kritischen Häufigkeit vorkommen, die Lebensdauer von hieraus hergestellten elektronischen Bauteilen drastisch vermindern. Methinverbrückte PPP-Derivate besitzen darüberhinaus das Problem der defektinduzierten Farbinstabilität.⁸ Bereits die ersten, von SCHERFF und MÜLLEN synthetisierten Ladder-Type-PPPs wiesen neben ihrer erfreulich hohen Fluoreszenzquantenausbeute eine über längere Zeit nicht stabile Blauemission auf: es tauchte, je nach Behandlung des Polymers, spätestens nach wenigen Stunden im Festkörper eine breite, unstrukturierte Gelb- bis Grünemission auf. Die Ursache dieser Emission, welche in Lösung (auch nach Wiederauflösen des Polymerfilms) nicht auftritt, war lange Zeit unklar. Anfänglich wurde davon ausgegangen, dass es sich um die Bildung von Excimeren handelt, und die Grünemission somit durch Wechselwirkungen zwischen den Ketten und durch sogenanntes π -Stacking zustandekommt.^{43–49} Diese Vermutung wurde weiter untermauert, da sich die Abtrennung von niedermolekularen Bestandteilen⁸⁷ oder auch das Anbringen von dendritischen Seitenketten, welche die Aggregation verhindern sollen,⁸⁸ als hilfreich erwiesen. Ebenfalls hilfreich war das Einblenden von lochleitenden Materialien wie Triarylaminen⁸⁹ sowie Endcapping mit Triarylaminen.⁹⁰ Die wahre Ursache des Erfolges dieser Maßnahmen wurde jedoch erst später richtig verstanden: durch Infrarotmessungen konnte nämlich gezeigt werden, dass in Polyfluoren durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch elektronische Anregung Oxidationsprozesse stattfinden, welche zur Bildung von Ketogruppen führen.^{91–93} Weitere Versuche zur thermischen Degradation von Polyfluoren und LPPP zeigten, dass unter vollständigem Sauerstoffausschluss auch beim Tempern kein oxidativer Abbau

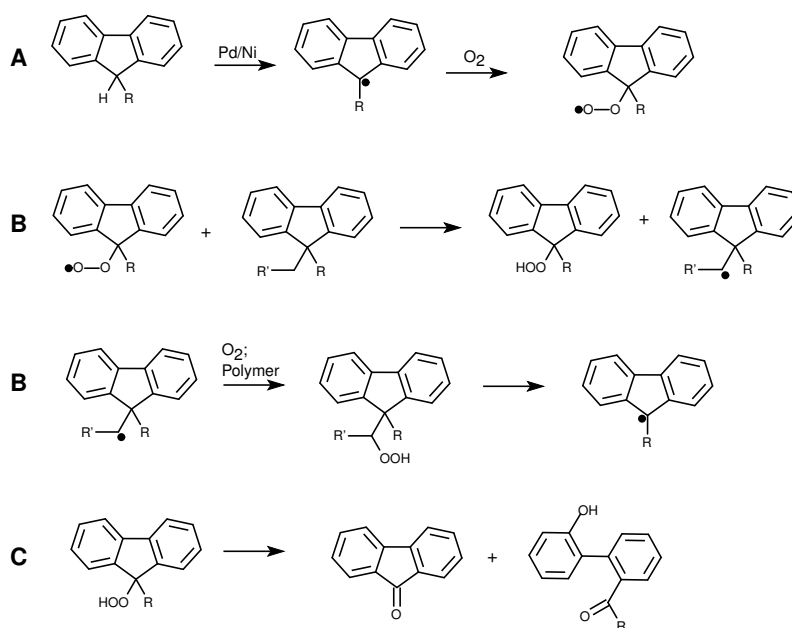


Abbildung 2.15.: Postulierter Radikalkettenmechanismus nach MA zur Erklärung der Bildung des Ketodefektes bei Polyfluorenen ausgehend von monosubstituierten Fluoreneinheiten.⁹⁹ A: Initiierung durch Übergangsmetalle, B: Kettenfortpflanzung, C: Defekterzeugung.

des Polymers zu Fluorenoneinheiten stattfindet und somit die Grünemission nicht auftritt.⁹⁴ Der Grund, dass die Ketodefekte lange Zeit nicht als Ursache erkannt wurden, liegt in der Tatsache, dass bereits geringste Konzentrationen davon ausreichen, um die intensive, alle anderen Emissionen überdeckende grüne Bande zu erzeugen. Die Grünemission lässt sich, wie man heute weiß, auch durch Einblenden von Fluorenon in defektfreies Poly- bzw. Oligofluoren direkt erzeugen.⁹⁵

In den darauffolgenden Jahren wurden von etlichen Gruppen verschiedene Oligo-Laddertype-PPPs und Oligofluorene mit definiertem Defektgehalt bzw. defektfrei synthetisiert und insbesondere auf ihre Grünemission hin spektroskopisch untersucht.^{96,97} Die Grünemission bei Polyfluorenen und verwandten Strukturen konnte somit definitiv auf die Fluorenonstruktureinheit zurückgeführt werden.ⁱ Die Gruppe um MA schlug einen Radikalkettenmechanismus zur Bildung von Fluorenoneinheiten in LPPP vor, welcher in Abbildung 2.15 dargestellt ist.⁹⁹ Dieser geht von einem übergangsmetallinitiierten Angriff an einer in 9-Position monosubstituierten Fluoreneinheit unter Bildung eines Radikals aus. Dieses rea-

ⁱMONTILLA und MALLAVIA hingegen sehen als Ursprung der Grünemission radikalisch dimerisierte Aggregate mehrerer Fluorenketten an.⁹⁸

giert mit Sauerstoff – zum Beispiel aus der Anode – zu einem Peroxiradikal. Das Besondere an diesem Mechanismus ist, dass im weiteren Verlauf auch sonst inerte, disubstituierte Fluoreneinheiten unter Verlust einer Seitenkette angegriffen werden. Dies kann zu einer deutlich höheren Anzahl von Ketodefekten führen, als ursprünglich monosubstituierte Fluorene im Polymer vorlagen.

Die grüne Sekundäremission tritt besonders stark bei der Elektrolumineszenz auf, was dafür spricht, dass es sich um eine Ladungsträgerfalle handelt.¹⁰⁰ Dieses konnte durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt werden.⁹³ Während bei einer Photoanregung die Excitonen, bedingt durch ihre kurze Lebensdauer, nur eine kurze Strecke im Film bzw. auf der Kette zurücklegen, bis sie strahlend zerfallen, werden bei der Elektrolumineszenz freie Ladungsträger (Radikalkationen bzw. -anionen) gebildet. Diese werden sehr leicht in solchen Ladungsträgerfallen akkumuliert, so dass die Excitonenbildung – und damit auch die Lichtemission – bevorzugt auf diesen Segmenten stattfindet. Durch Zugabe geringer Mengen an Lochleitern in das Polymer – als Blend oder via Endcapping – kann die unerwünschte Grünemission daher unterdrückt werden. Die Lochtransportmoleküle fungieren dabei als nichtemissive Fallen für Löcher, in welchen diese mit Radikalanionen zu einem Exciton rekombinieren können. Der strahlende Zerfall findet anschließend auf den angrenzenden Polyfluorenketten statt, da die Beweglichkeit des gebildeten Excitons innerhalb des Polymerfilmes selbst gering ist.

2.8. Darstellung von C²,N-cyclometallierten Komplexen

Die Elemente der leichten und schweren Platinmetalle und der zweiten Nebengruppe sind in der Lage, mit z. B. 2-Phenylpyridin oder Benzo[*h*]chinolin Chelatkomplexe in der Art einzugehen, dass eine stabile Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff ausgebildet wird. Entsprechende Komplexe aus 2-Phenylpyridinen und Benzochinolin wurden mit Pd(II),¹⁰¹ Pt(II),¹⁰² Rh(III),¹⁰³ Ir(III),^{104,105} Ru(II)^{106,107} und Os(II)¹⁰⁸ bereits in den späten 1960ern bzw. in der ersten Hälfte der 1970er synthetisiert und charakterisiert. Genauere Studien zum Mechanismus und physikalischen Eigenschaften der Komplexe wurden von WATTS durchgeführt.¹⁰⁵ Die Tendenz, mit Phenylanionen stabile Komplexe zu bilden, nimmt bei den Nebengruppenmetallen der fünften und sechsten Periode von der achten zur zweiten Gruppe stark zu. So neigt bereits Iridium dazu, mit 2,2'-Bipyridin den zweiten Pyridinring am Kohlenstoff in Position drei anzugreifen und einen C³,N-Chelatkomplex auszubilden (Abbildung 2.16).¹⁰⁹ Ein analoger Reaktionsverlauf ist bei Platin feststellbar.¹¹⁰ Quecksilber besitzt die höchste Tendenz, mit Aromaten Komplexe unter Ausbildung einer σ -Bindung einzugehen. So metallieren Quecksilber(II)-Salze Aromaten je nach Anion und Substituent bereits bei Raumtemperatur unter Bildung des Quecksilber(II)-Phenyl-Salzes.¹¹¹

Allgemein betrachtet handelt es sich bei der Mercurierung von Benzol um eine S_{EAR} -Reaktion am Aromaten, so dass hier bezüglich des Substituenteneinflusses dieselben Regeln gelten wie bei normalen elektrophilen Substitutionen am Aromaten. Im ersten Schritt wird ein η^2 - π -Komplex zwischen Benzol und dem Quecksilberatom ausgebildet, welcher anschließend zu einem kationischen σ -Komplex umlagert. Unter Eliminierung des Protons durch ein Gegenion des Quecksilbersalzes entsteht der mercurierte Aromat.^{112–114} Abbildung 2.17 zeigt den Mechanismus am Beispiel der Mercurierung von Benzol.

Der Mechanismus ist hingegen nicht oder nur bedingt bei den Platinmetallen anwendbar, da diese im Gegensatz zu Quecksilber zur *oxidativen Insertion* fähig sind: unter Änderung der Oxidationsstufe des Zentralmetalls um +2 inserieren diese in eine bestehende Aryl-Halogen-Bindung, z. B. die von Brombenzol (vergleiche Abschnitte 2.6.3 und 2.6.4). Ebenfalls möglich ist eine *Oxidative Insertion* in eine Aryl-Wasserstoff-Bindung. In der Literatur ist hierfür kein genauer Mechanismus angegeben, jedoch kann anhand der beschriebenen Mechanismen anderer Insertionsreaktionen ein Mechanismus postuliert werden (Abbildung 2.18):^{115,116} die *Oxidative Insertion* wird durch einen koordinierenden Substituenten in Orthoposition am Phenylring begünstigt (Schritt A). Es folgt ein Bindungsbruch (Schritt B), so dass sowohl der Kohlenstoff als auch der Wasserstoff einen anionischen Liganden darstellen. Die Oxidationsstufe des Zentralmetalls erhöht sich dabei um +2. Während der nachfolgenden *reduktiven Eliminierung* (Schritt C) kehrt das Zentralion unter Abspaltung von HCl in die ursprüngliche Oxidationsstufe zurück. Die Tendenz, eine solche Oxidation einzugehen, nimmt dabei – bei gleicher Oxidationszahl – von der 4. zur 6. Periode zu.

Bei Iridium(III)- und Platin(II)-Chloriden führt die Komplexierung mit 2-Phenylpyridinen bzw. Benzo[*h*]chinolinen nicht direkt zu vollständig triskoordinierten Komplexen, sondern bleibt auf einer μ -chloroverbrückten Stufe stehen. Die Metall-Kohlenstoffbindungen bei den Iridiumkomplexen **17** sind hierbei – bedingt durch den starken *trans*-Effekt der Phenylanionen – *transständig* zu den μ -Chlorobrücken (Strukturen siehe Abbildung 2.19).¹⁰⁵

Seit der Entdeckung von triskoordinierten Iridium(III)-Phenylpyridin-Komplexen **23** durch WATTS als Nebenprodukte der oben beschriebenen μ -chloroverbrückten Komplexe¹¹⁸ gab es aufgrund ihrer interessanten photophysikalischen Eigenschaften einige Versuche bezüglich einer besseren Darstellung. Die erste effizientere Synthese basierte hierbei auf der in Abbildung 2.21 dargestellten Umsetzung von $\text{Ir}(\text{acac})_3$ mit Phenylpyridin in siedendem Glycerin.¹¹⁷ Der darin formulierte Mechanismus beschreibt die Bildung des *facialen* Tris-Phenylpyridin-Iridium(III)-Komplexes **23** (Stickstoffatome auf einer Dreiecksstirnfläche, zur Erklärung der *fac-mer*-Isomerie siehe Abbildung 2.20) dabei als Folge des starken Transeffekts

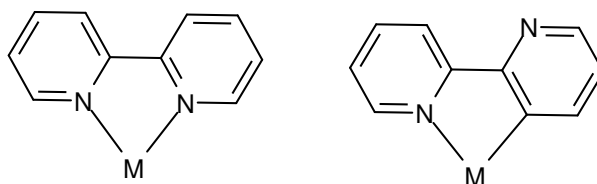


Abbildung 2.16.: Die schweren Platinmetalle neigen auch bei 2,2'-Bipyridinen anstelle der Bildung eines NN' -Chelatkomplexes (links) zur Ausbildung von C^3,N -Komplexen mit Metall-Kohlenstoffbindungen (rechts).

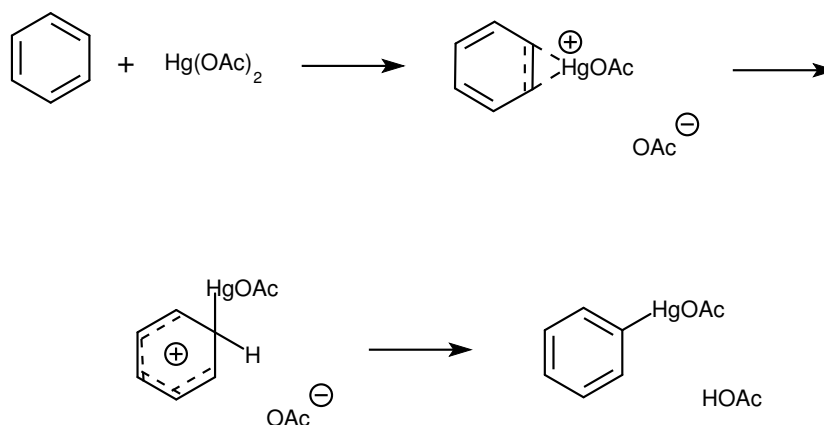


Abbildung 2.17.: Schema der Mercurierung von Benzol mit einem Quecksilber(II)-Salz. Der erste Schritt ist die Ausbildung eines π -Komplexes, welcher zum σ -Komplex weiterreagiert. Die Eliminierung eines Protons führt zum Phenylquecksilberkomplex.

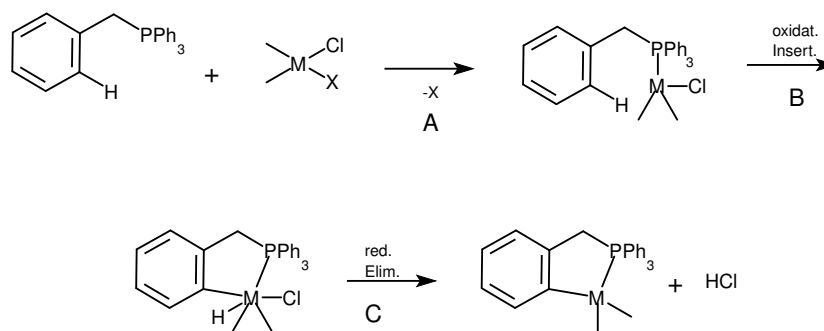


Abbildung 2.18.: Postulierter Mechanismus der *Oxidativen Insertion*: durch Koordination an einen vorhandenen Liganden (Schritt A). Insertion in die C-H-Bindung unter Änderung der Oxidationsstufe des Zentralmetalls (Schritt B). Reduktive Eliminierung; Abspaltung von HCl (Schritt C).

der Phenylanionen. Hierbei muss jedoch bedacht werden, dass bei höheren Temperaturen ($>95\text{ }^\circ\text{C}$) eine Umlagerung von *meridionalen* Komplexen in die stabileren *facialen* stattfindet.

Eine andere Strategie zur Darstellung *facialer* triscyclometallierter Iridiumkomplexe wurde von der Gruppe GÜDEL entwickelt.¹¹⁹ Diese nutzten die μ -chloroverbrückten Komplexe und setzten diese mit einem Überschuss an weiterem Liganden und Silbertriflat um. Die Chloride wurden so gegen nichtkoordinierende Gegenionen (Triflat) ersetzt, was eine weitere Komplexierung mit dem gewünschten Ligand zu **23** ermöglichte.

Die neueste Synthesemethode von THOMPSON zur Darstellung von *facialen* triscyclometallierten Iridium(III)-Komplexen ist das Umsetzen der chloroverbrückten Dimere mit einem Überschuss an zu metallierendem Liganden unter Baseneinwirkung (Kaliumcarbonat) in Glycerin unter Rückfluss.¹²⁰

Den beiden letzten Methoden ist gemein, dass sie die μ -chloroverbrückten Iridiumkomplexe **17** als Ausgangsmaterial für die Darstellung der dreifach koordinierten Iridiumkomplexe nutzen, welche eine *pro-meridionale* Struktur besitzen. Durch die Reaktionstemperatur kommt es hierbei zur Umlagerung zum *facialen* Komplex.

Die Synthese von *meridionalen* triscyclometallierten Iridiumkomplexen aus den μ -chloroverbrückten Precursorkomplexen gelang neben THOMPSON, der eine Hochtemperaturmethode zur Synthese anwendete. CRUTCHLEY *et. al.*,¹²¹ welcher hierzu **17** mit Silbertriflat in siedendem Aceton umsetzte. Die Gruppe um DEDEIAN nutzte diese Methode ebenfalls, um in einer anschließenden photoinitierten Isomerisierung vom *meridionalen* zum *facialen* Komplex erstmals heteroleptisch triscyclometallierte Iridium(III)-Komplexe in hohen Ausbeuten darzustellen.¹²²

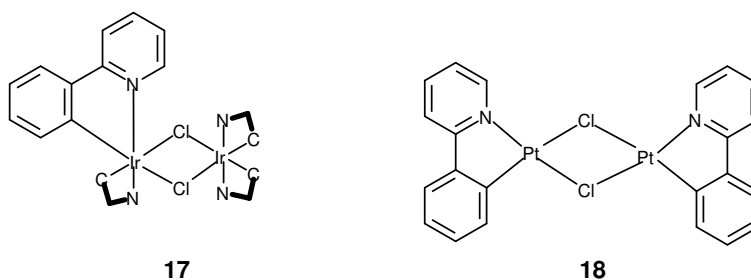


Abbildung 2.19.: Orthometallierte μ -chloroverbrückte Iridium(III)- und Platin(II)-Komplexe. Die Komplexierungsreaktion stoppt bei den μ -chloroverbrückten binuklearen Metallkomplexen.

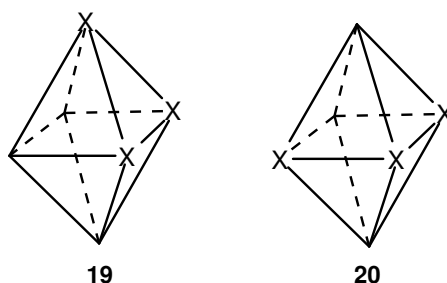


Abbildung 2.20.: *Faciale* (links) und *meridionale* (rechts) Strukturisomere von oktaedrischen Komplexen. Bei der *facialen* Struktur sitzen die drei gleichen Liganden auf derselben Dreiecksstirnfläche, beim *meridionalen* Isomer umspannen die gleichen Liganden das Zentralmetall.

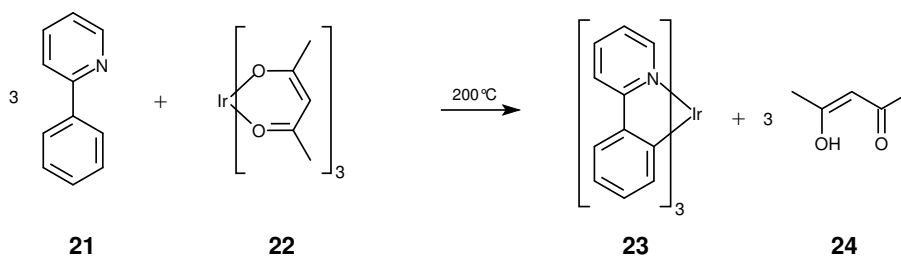


Abbildung 2.21.: Darstellung von Tris-2-phenylpyridin-iridium(III)-Komplexen nach WATTS.¹¹⁷

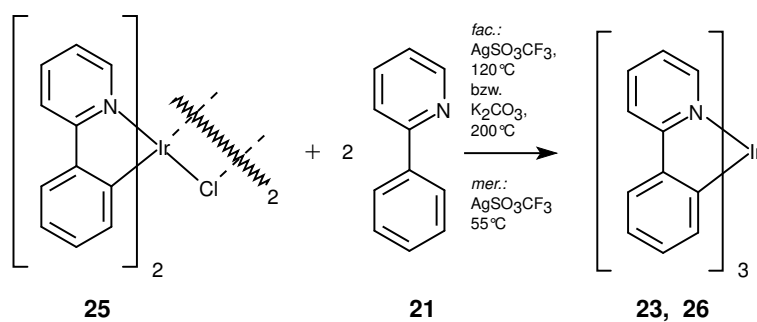


Abbildung 2.22.: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von *facialen* (23) und *meridionalen* (26) tris-koordinierten Iridium(III)-2-phenylpyridin-Komplexen aus den entsprechenden μ -Chloroprecursoren nach GÜDEL und THOMPSON bzw. CRUTCHLEY.^{119–121}

3. Zielsetzung

P RIMÄRES Ziel im Rahmen dieser Arbeit war die Darstellung triplettemittierender leitfähiger Polymere zur Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLEDs). Diese Polymere sollten auf einer Polyfluorengrundstruktur und auf in die Polymerkette eingebundenen Iridiumkomplexen basieren. Die Synthese dieser Komplexpolymer sollte auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen: Zum einen durch eine direkte Synthese unter Verwendung entsprechend metallkomplexhaltiger Monomerbausteine, zum anderen durch den nachträglichen Einbau von Iridiumkomplexen in zuvor metallfrei aufgebaute Polyfluorene. Die Darstellung der Polymere, der Precursorsysteme wie der metallhaltigen Zielstrukturen sollte dabei auf übergangsmetallkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplungen, vorzugsweise nach den Varianten von YAMAMO und SUZUKI erfolgen.

Zur Erreichung dieses Ziels sollte zunächst eine neue Klasse von Iridiumkomplexen synthetisiert werden, welche als Monomerbausteine zum Aufbau der Komplexpolymer genutzt werden können. Ein zusätzlicher Aspekt bei der Darstellung der Iridiumkomplexe war die Verwendung unterschiedlich substituierter Liganden. Dadurch sollte eine Variation ihrer optischen Eigenschaften erreicht werden.

Eine weitere zentrale Zielsetzung war die Charakterisierung der optischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polymere und Monomerkomplexe. Vergleiche der UV/Vis- und Photolumineszenzspektren der Komplexpolymer mit denen vergleichbarer komplexfreier Polymere sollten den Einfluss der eingebundenen Komplexe zeigen. Ein weiterer Punkt bestand in der Klärung der Frage, wie sich die verschiedenen Iridiumkomplexe auf die optischen Eigenschaften der Komplexpolymer auswirken würden. Hierzu sollten neben UV/Vis- und Photolumineszenzspektren auch zeitaufgelöste Lumineszenzspektren herangezogen werden. Darüber hinaus sollten durch Gegenüberstellung der spektroskopischen Daten der durch die unterschiedlichen Syntheserouten erhaltenen Komplexpolymer Aussagen bezüglich der praktischen Nutzbarkeit der einzelnen Präparationsverfahren gemacht werden.

Begleitend zu den Studien an den Polymeren sollten im Rahmen dieser Arbeit definierte niedermolekulare Modellverbindungen synthetisiert werden, welche Ausschnitte aus den angestrebten Polymerketten repräsentieren. Anhand dieser Modellverbindungen sollte versucht werden, Aussagen bezüglich der Wechselwirkungen von Iridiumkomplex und daran angeordneten Monomereinheiten auf die spektroskopischen Eigenschaften der Gesamtsysteme machen zu können.

4. Zielstrukturen

4.1. Grundlegende Überlegungen zu triplettemittierenden Polymeren

Um die in der Zielsetzung geforderten Vorgaben zu erfüllen, mussten zunächst einige Überlegungen bezüglich des Aufbaus einer geeigneten Zielpolymerstruktur angestellt werden. Grundsätzlich existieren unterschiedliche Wege zur Herstellung triplettemitterhaltiger π -konjugierter Polymersysteme, welche schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt sind. Die einfachste Methode ist einfaches Einblenden eines Triplettemitters in eine Matrix aus halbleitendem Polymer (Methode A). Dieses einfache Mischen von Komplex und Polymer

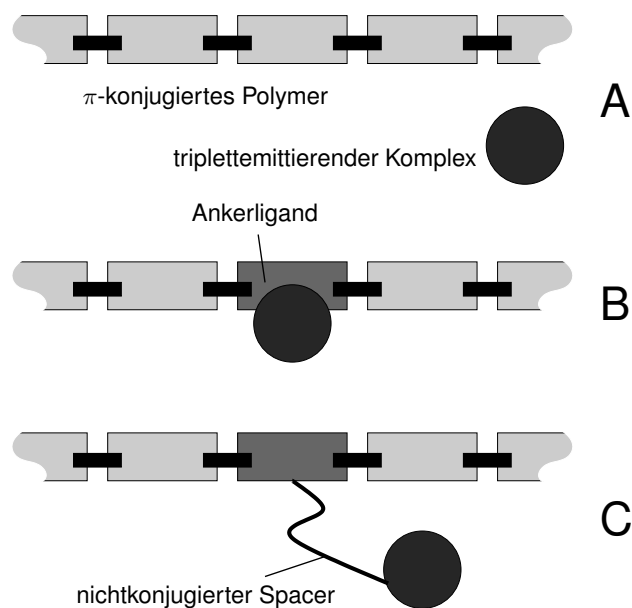


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung einiger Ein- bzw. Anbindungsmöglichkeiten von triplettemittierenden Komplexen mit polyaromatischen π -konjugierten Polymeren: Methode A: Blend, Methode B: Einbinden eines Ankerliganden in die Polymerhauptkette, Methode C: Anbindung mittels nichtkonjugierter Spacergruppe.

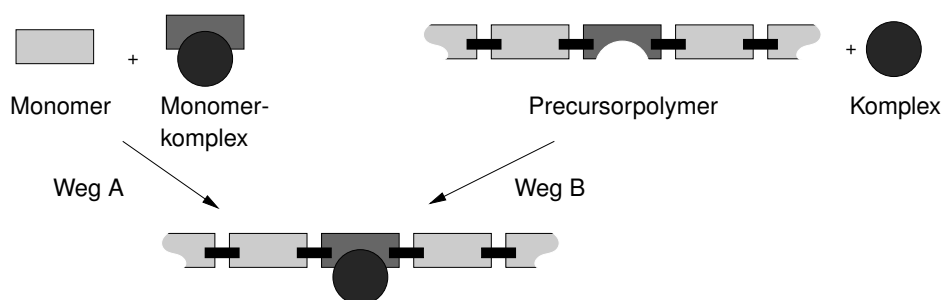


Abbildung 4.2.: Schema der geforderten Darstellung triplettemitterhaltiger Polymere. Weg A: Direkte Darstellung aus einem Monomer und einem Monomerkomplex, Weg B: Darstellung über Precursorpolymer und Komplex.

hat den Nachteil, dass der Emitter später innerhalb der Polymermatrix migrieren kann und als Folge von z. B. Klusterbildung die Effizienz der Leuchtdiode rasch nachlässt. Diese Wanderungsbewegung kann durch Anbinden des Komplexes an die Polymerkette verhindert werden. Diese Immobilisierung kann durch einen nichtkonjugierten Spacer zwischen der Polymerhauptkette und dem Komplex – Methode C – erreicht werden. Weiterhin ist eine Einbindung des Komplexes in die Polymerhauptkette über einen Ankerliganden – wie in Methode B dargestellt – möglich. Aus der Idee heraus, einen möglichst effizienten Energietransfer von der Polymerhauptkette auf den eingebundenen Komplex zu ermöglichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Polymere der Methode B aufgebaut.

Wie in der Aufgabenstellung in Kapitel 3 beschrieben, sollte der Aufbau dieser Komplexpolymere sowohl durch eine direkte Synthese unter Einsatz entsprechender metallhaltiger Monomere durchgeführt werden (Abbildung 4.2, Weg A) als auch durch eine Anbindung eines Komplexes an ein zunächst metallfreies Precursorpolymer mit entsprechenden Ankergruppen (Weg B). Als Methoden zur Darstellung der Polymere selbst sollten die in der Arbeitsgruppe etablierten Methoden der Polymerisation nach YAMAMOTO und SUZUKI angewendet werden.

Die hier beschriebenen Überlegungen stellten die Basis für die weitere Auswahl der Komplexe und Polymere dar.

4.2. Auswahl der polymergebundenen Komplexe

Die phosphoreszierenden Metallkomplexe, welche in den Komplexpolymeren zum Einsatz kommen sollen, müssen eine Reihe von Kriterien erfüllen. Grundsätzlich sollen sie eine hohe *Spin-Bahn-Kopplung* besitzen, um eine hohe Leuchteffizienz während des Betriebes in einer Organischen Leuchtdiode zu erreichen.

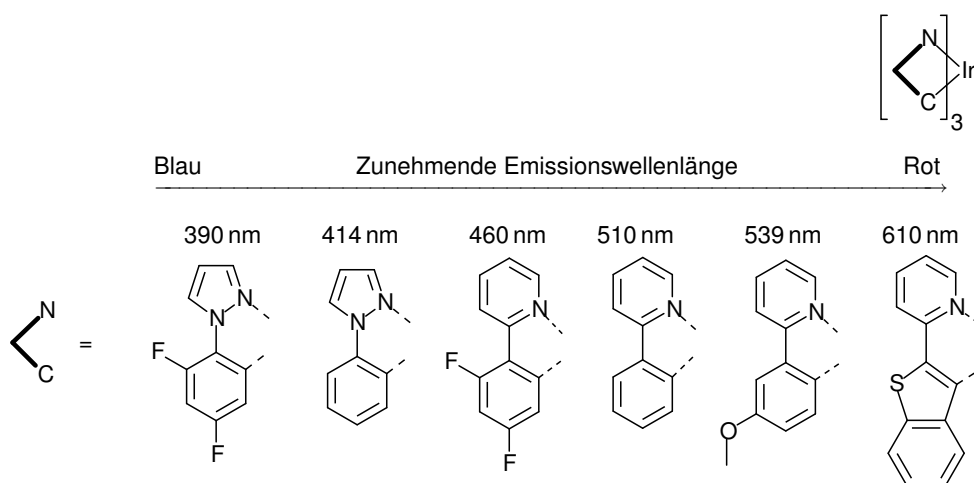


Abbildung 4.3.: Mögliche C²,N-Liganden für *faciale* Iridium-(III)-Komplexe und die von ihnen emittierte Wellenlänge in der Reihe von blau (links) in Richtung rot (rechts).

Hierfür kommen nur Metallkomplexe der *Seltenen Erden* und der sechsten Periode der Nebengruppen in Frage. Ein weiteres wichtiges Kriterium war, dass die Komplexe als Monomerkomplexe die oben genannten Polymerisationsreaktionen unter den Bedingungen nach YAMAMOTO und SUZUKI ohne Ligandaustausch überstehen und umgekehrt selbst auch die Polymerisationsreaktion nicht beeinflussen. Geeignete Komplexe müssen daher eine hohe Inertheit und Stabilität besitzen. Alle geforderten Eigenschaften werden von Iridium(III)-Komplexen erfüllt. Als Liganden kommen idealerweise C²,N-Liganden wie 2-Phenylpyridine, 2-Benzothiophenylpyridine oder 1-Phenylpyrazole (siehe Abbildung 4.3) zum Einsatz, da bei diesen zusätzlich auch die Lumineszenzeffizienz am höchsten ist.^{32,117,118,123} Als Ankergruppe, welche den Komplex an das Polymer anbindet, wurde aus diesen Erwägungen hieraus ein mit geeigneten Funktionalitäten für die entsprechende Kupplungsreaktion substituiertes 2-Phenylpyridin gewählt.

Eine weitere interessante Tatsache ist, dass die Emissionsfarbe der Iridiumkomplexe sehr effektiv durch die Substituenten am Liganden beeinflusst werden kann. Eine Auswahl der am häufigsten genutzten C²,N-Liganden, einschließlich ihres Emissionsmaximums, ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Anbindung an das Polymer soll – wie oben beschrieben – über einen in die Hauptkette eingebundenen Ankerliganden erfolgen. Es können somit bei einem oktaedrisch koordinierten Iridium(III)-Komplex grundsätzlich zwei beliebig substituierte Liganden an das Zentralmetall koordiniert werden. Somit wäre eine Kontrolle der Emissionsfarbe des in das Polymer eingebundenen Tripletttemitters sehr einfach möglich.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit der spektralen Eigenschaften sowohl der

Monomerkomplexe als auch der Komplexpolymere wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit als frei wählbare Liganden die in Abbildung 4.3 dargestellten 2-Phenylpyridine und die 1-Phenylpyrazole gewählt.

4.3. Auswahl des Polymerrückgrates

Für den Erfolg dieser Arbeit war neben den Komplexen auch eine sorgfältige Wahl des Polymers entscheidend. Wichtig ist hierbei, dass die HOMO-LUMO-Energien des Polymers in Bereichen liegen, die einen Energietransfer auf den eingebundenen Triplettemitter ermöglichen. Polyfluorenbasierende Polymere erscheinen für diesen Zweck am besten geeignet, da ihre Emissionswellenlänge in dem Wellenlängenbereich der Absorption der Iridiumkomplexe liegt.

Für einfache komplexhaltige Polyfluorene, die der in Abschnitt 4.1 dargestellten allgemeinen Struktur **B** entsprechen sollen, führt dies zusammen mit den in Abschnitt 4.2 beschreibenden Komplexen zu den in Abbildung 4.4 gezeigten Komplexpolymeren **27–31**. Anhand der Strukturen der Komplexpolymere **27–31** lässt sich als weiteres Zielpolymer das Precursorpolymer **32** (Abbildung 4.4 auf Seite 44) ableiten, welches anstelle eines Komplexes nur unkomplexierte Liganden enthält. An diese kann anschließend der Metallkomplex polymeranalog angebunden werden. Entsprechend den Vorgaben sollten alle diese Strukturen durch eine Polymerisation nach der Methode nach YAMAMOTO herstellbar sein – siehe hierzu die Retrosynthese in Abschnitt 5.1.

Als eine weitere Methode zum Aufbau von halbleitenden triplettemitterhaltigen Polyfluorenen sollte die Methode nach SUZUKI angewendet werden. Um die Polymere der in Abschnitt 4.1 beschriebenen allgemeinen Struktur **B** nach dieser Route aufbauen zu können, musste eine weitere Comonomereinheit eingefügt werden – die genaue Vorgehensweise ist in Abschnitt 5.1 Retrosynthese beschrieben. Aus Gründen der Verfügbarkeit fiel die Entscheidung auf eine dialkylsubstituierte Phenyleneinheit. Diese Überlegungen führten zu der in Abbildung 4.5 auf Seite 45 dargestellten Komplexpolymerstruktur **33**. Aus dieser lässt sich das Precursorpolymer der Struktur **34** herleiten. Ein Vorteil der Strukturen **33** und **34** ist, dass sie bis auf die zusätzliche Phenyleneinheit den entsprechenden YAMAMOTO-Polymeren gleichen und somit sämtliche Monomerbausteine dieser Route auch bei der SUZUKI-Route verwendet werden können.

Neben der Polymerisationsmethode, die die Kettenlänge und somit die polymer-spezifischen Eigenschaften des synthetisierten Materials bestimmt, hat auch die Wahl der Seitenketten der Fluoren- und Phenyleneinheiten – außer ihrer Wirkung auf die Löslichkeit – ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf

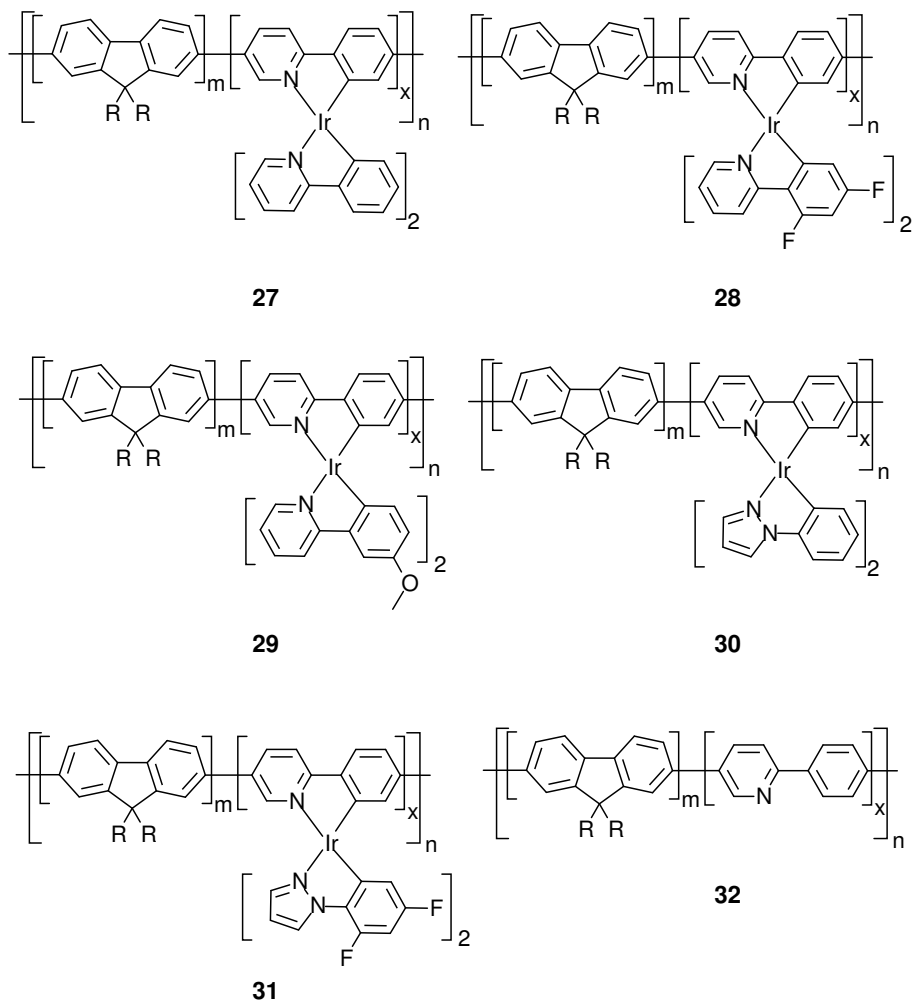
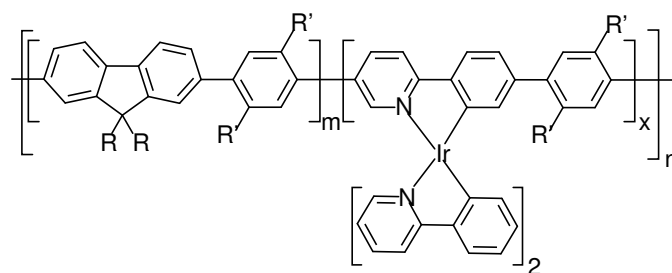
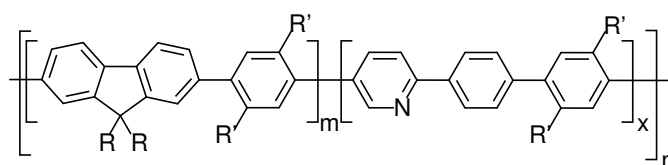


Abbildung 4.4.: Geplante Zielstrukturen von polyfluorenbasierenden Komplex- und Precursorpolymeren, welche im Rahmen dieser Arbeit nach der Methode nach YAMAMOTO synthetisiert werden sollten. Anhand der Komplexpolymerstrukturen **27–31** leitet sich die Precursorpolymerstruktur **32** ab.



33



34

Abbildung 4.5.: Geplante Zielstrukturen, welche im Rahmen dieser Arbeit nach der Polymerisationsmethode nach SUZUKI hergestellt werden sollten. Die Polymere enthalten als zusätzliche Monomereinheit eine dialkylsubstituierte Phenyleneinheit. Aus der Struktur des Komplexpolymer **33** kann das Precursorpolymer **34** abgeleitet werden.

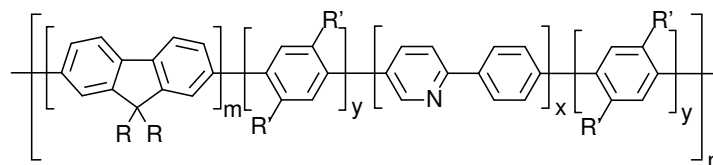
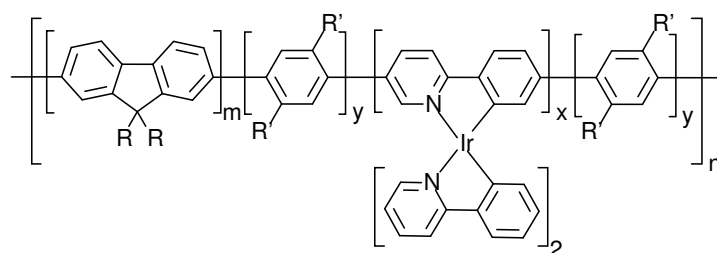


Abbildung 4.6.: Allgemeine Struktur der in dieser Arbeit anvisierten Komplex- und Precursorpolymer. Im Falle der YAMAMOTO-Polymere ist der Wert $y=0$, im Falle der SUZUKI-Polymere ist $y=1$. m und y sind in beiden Fällen zusammen eins.

die spektralen Eigenschaften. Als mögliche Seitenketten finden sich in der Literatur die unterschiedlichsten Substituenten. Die gängigsten sind hierbei *n*-Hexyl, *n*-Octyl, Phenyl- bzw. spiroverbrückte Fluorene sowie verschiedenartig verzweigte Alkylketten.¹²⁴ Bei kommerziellen OLED-Polymeren werden häufig die verzweigten Alkylgruppen 2-Ethylhexyl (MEH-PPV)^{36,37} und 4,7-Dimethyloctyl eingesetzt, welche aufgrund der verminderten Tendenz zur Ausbildung geordneter Strukturen (z. B. Seitenkettenkristalinität) eine noch bessere Löslichkeit der Polymere bewirken. Ein weiteres Argument für die Auswahl einer bestimmten Seitenkette war, neben den oben genannten Kriterien, die einfache Herstellbarkeit der Komponenten. So lassen sich 9,9-dialkylierte Fluorene gegenüber Spirofluorenen mit weniger Aufwand herstellen und von Nebenprodukten befreien.^{125–129} Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymere fiel die Entscheidung auf die in der Literatur sehr häufig verwendete 2-Ethylhexylgruppe als Seitenketten der Fluoreneinheiten. Als Seitenketten für die Phenyleneinheiten der SUZUKI-Polymere **33** und **34** kamen desweiteren *n*-Hexylketten zum Einsatz.

4.4. Variation des Komplexgehaltes

Ein weiteres Feld, welches im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet werden sollte, war die Bestimmung des Einflusses der einpolymerisierten Triplettemitter auf die optischen Eigenschaften des Gesamtpolymers. Hierzu sollten die in Abschnitt 4.3 dargestellten polymeren Zielstrukturen mit unterschiedlichen Gehalten an triplettemittierenden Komplexen hergestellt werden. Deren Anteile wurden so gewählt, dass ein eventueller Einfluss des Triplettemitters auf die optischen Eigenschaften des Polymers messbar sein sollte. Aus diesem Grund wurde die Zielvorgabe getroffen, die einzelnen Komplexpolymere mit jeweils zwei, fünf und zehn Prozent metallkomplextragenden Monomerbausteinen herzustellen. Höhere Komplexanteile als zehn Prozent wurden nicht in Betracht gezogen, da nicht davon ausgegangen werden konnte, dass dies zu weiteren signifikanten Verbesserungen der optischen Eigenschaften führen würde.¹³⁰

4.5. Polymernomenklatur dieser Arbeit

Aufgrund der in den Abschnitten 4.3 und 4.4 beschriebenen Aufgaben und der daraus resultierenden Vielzahl an Polymeren wird in der weiteren Arbeit die im folgenden beschriebene Nomenklatur verwendet. Die Polymere werden anhand der Nummer ihrer Zielstruktur in den Abbildungen 4.4 und 4.5 benannt. Falls notwendig, wird der Komplexgehalt (in % Monomereinheiten) in einer Klammer angehängt. So ergibt sich beispielsweise für das Polymer der Struktur **30** mit zwei

Prozent Komplexanteil die folgende Bezeichnung: **30**-(2%). Diese Nomenklatur wurde ebenfalls für die entsprechenden Precursorpolymere übernommen.

4.6. Komplexnomenklatur dieser Arbeit

Die Komplexnomenklatur welche in dieser Arbeit angewendet wird, richtet sich nach der in der Literatur üblichen Benennung. Hierzu wird an den Anfang das Zentralmetall geschrieben und daran folgend in Klammer das Kürzel der jeweiligen Liganden. Für die in dieser Arbeit verwendeten Liganden werden die folgenden Kürzel verwendet:

Name	Kürzel
ppy	2-Phenylpyridinligand
dfppy	2-(4,6-Difluorphenyl)-pyridinligand
MeOppy	2-(5-Methoxyphenyl)-pyridinligand
ppz	1-Phenylpyrazolligand
dfppz	1-(4,6-Difluorphenyl)-pyrazolligand
dbrppy	2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridinligand

Entsprechend dieser Nomenklatur ergibt sich für einen Iridiumkomplex mit zwei 2-Phenylpyridin- und einem 1-Phenylpyrazolliganden die folgende Bezeichnung: $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ppz})$. Die unkomplexierten Liganden werden durch Anhängen des Buchstabens H gekennzeichnet, so dass freiem 1-Phenylpyrazol das Kürzel »ppzH« entspricht.

4.7. Überlegungen zur Struktur der Lumophore der Komplexpolymere und dem Aufbau entsprechender Modellverbindungen

Neben der Darstellung der oben beschriebenen Komplex- und Precursorpolymere war die Aufklärung der für die Emissionsfarbe der triplettemitterhaltigen Polymere verantwortlichen Substrukturen ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit. Diese Strukturen werden auch Lumophore genannt. Entsprechend der Vorgabe, und wie in Abschnitt 4.3 gezeigt, sind die Komplexe mit einem Liganden vollständig in das π -Elektronensystem des Polymerrückgrates eingebunden. Es war daher zu erwarten, dass sich die von den Komplexpolymeren emittierten Wellenlängen deutlich von den Spektren komplexfreier Polyfluorene oder den Einzelkomplexen unterscheiden würden. Die Ursache hierfür liegt in der gegenseitigen

elektronischen Beeinflussung der Komplexeinheiten und der daran angeordneten Fluoreneinheiten. Ziel war es nun, diese farbgebende Struktur, das eigentliche Lumophor, zu ermitteln und gezielt darzustellen.

Um das Lumophor der angestrebten Metallopolymere gezielt synthetisieren zu können, waren zunächst einige Überlegungen bezüglich seiner Struktur notwendig: Der Anteil an Iridiumkomplex in den Komplexpolymeren sollte zwischen zwei und zehn Prozent liegen. Daraus folgt, dass eine lumophore Gruppe im statistischen Mittel nur einen Komplex beinhaltet, an welchem beidseitig mehrere Fluoreneinheiten angebunden sind. Weiterhin wird die Annahme getroffen, dass bei mehr als einem Lumophor pro Polymerkette diese sich gegenseitig nicht beeinflussen. Als Resultat dieser Überlegungen kann die Struktur eines repräsentativen Lumophors durch einen Iridiumkomplex als zentralen Baustein mit einer definierten Anzahl an daran gekoppelten Fluoreneinheiten auf beiden Seiten des Ankerliganden beschrieben werden. Ein Ausschnitt einer solchen Lumophorstruktur ist in Abbildung 4.7 auf Seite 49 gezeigt.

Die gezeigte Lumophorstruktur erlaubt keine Rückschlüsse auf die mit dem Komplex tatsächlich in elektronischer Wechselwirkung stehenden Fluoreneinheiten. Aus diesem Grund wurde der Entschluss gefasst, verschiedene Modellverbindungen mit der in Abbildung 4.8 auf Seite 49 gezeigten Struktur darzustellen. Diese besitzen beidseitig zwei gleichlange Fluorenarme mit steigender Anzahl an Fluoreneinheiten ($n=1, 2, 3, \dots$). Ein Vergleich der spektroskopischen Daten dieser Modelllumophore mit denen der entsprechenden Komplexpolymeren sollte somit die Ermittlung der eigentlichen lumophoren Gruppen innerhalb der Metallopolymere ermöglichen.

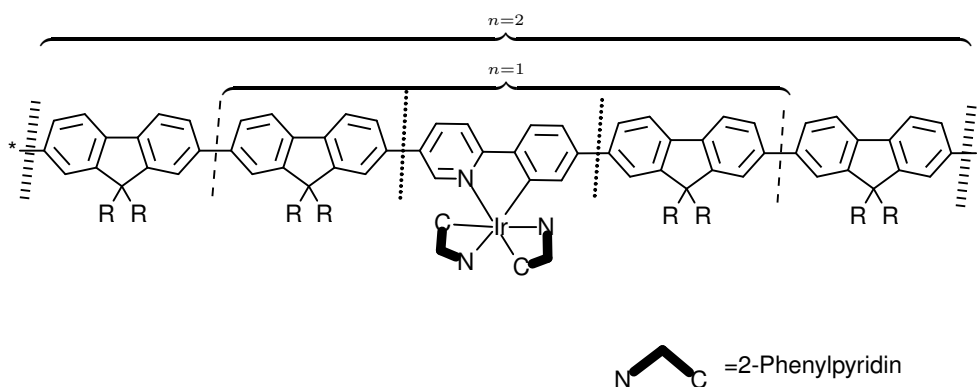


Abbildung 4.7.: Allgemeine Struktur eines Lumophoren in einem Metallopolymer und Schema zum systematischen Aufbau der Modelllumophore mit der Anzahl der umgebenden Fluoreneinheiten n .

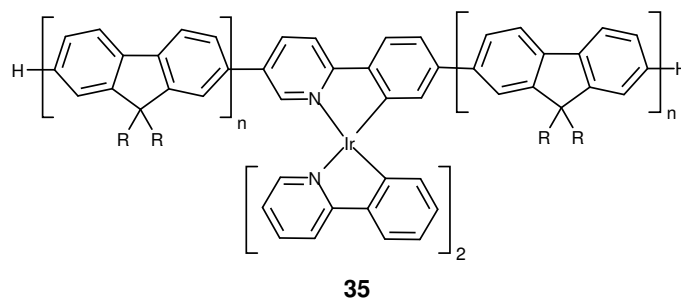


Abbildung 4.8.: Allgemeine Struktur der zu synthetisierenden Modelllumophore. Die Fluorenarme werden kontinuierlich verlängert ($n=1, 2, 3, \dots$) bis das Emissionsspektrum der Modellschubstanz mit dem Spektrum des Komplexpolymers übereinstimmt.

5. Retrosynthetische Reaktionsplanung

5.1. Retrosynthetische Betrachtung der Komplexpolymere, der Monomerkomplexe und der Liganden

Nachdem, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, die Zielpolymere identifiziert waren, war nun eine retrosynthetische Betrachtung der Strukturen zu ihrer möglichen Darstellung notwendig. Da sich die einzelnen Polymere strukturell stark ähneln, wird die retrosynthetische Zerlegung exemplarisch an den Substanzen **27** und **33** gezeigt. Entsprechend der Aufgabenstellung sollten die Komplexpolymere sowohl auf einer polymeranalogen Route aus einem Precursorpolymer als auch auf einer direkten Route aus entsprechenden metallkomplexhaltigen Monomerbausteinen durchgeführt werden.

Zunächst wurde die Retrosynthese der Polymere nach der direkten Methode durchgeführt. Wie in Abbildung 5.1 gezeigt, wird das Polymer **27** an der markierten Stelle mittels einer *Retroyamamoto* direkt in seine Monomere zerlegt. Man erhält hierbei ein entsprechendes 9,9-Dialkyl-2,7-dibromfluoren und den nicht literaturbekannten heteroleptisch koordinierten Iridiumkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** als zugrundeliegende Monomerbausteine.

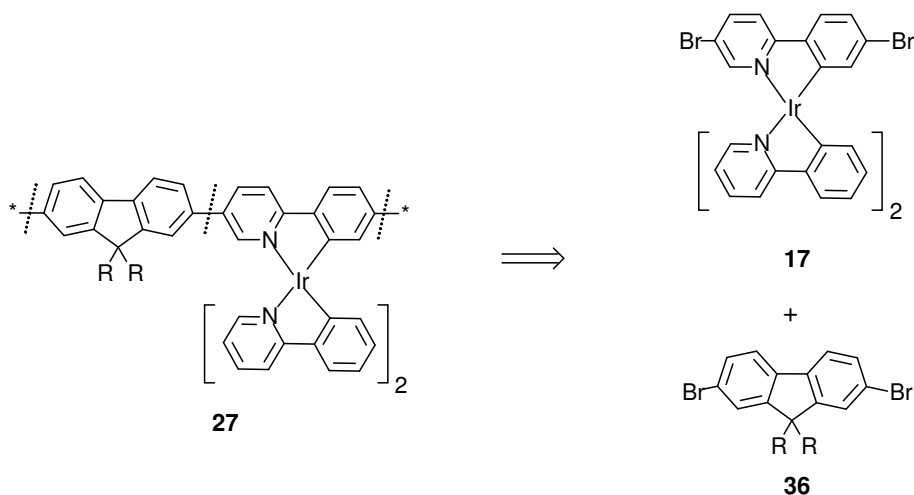


Abbildung 5.1.: Retrosynthetische Betrachtung der Zielstruktur **27** anhand einer direkten Vorgehensweise.

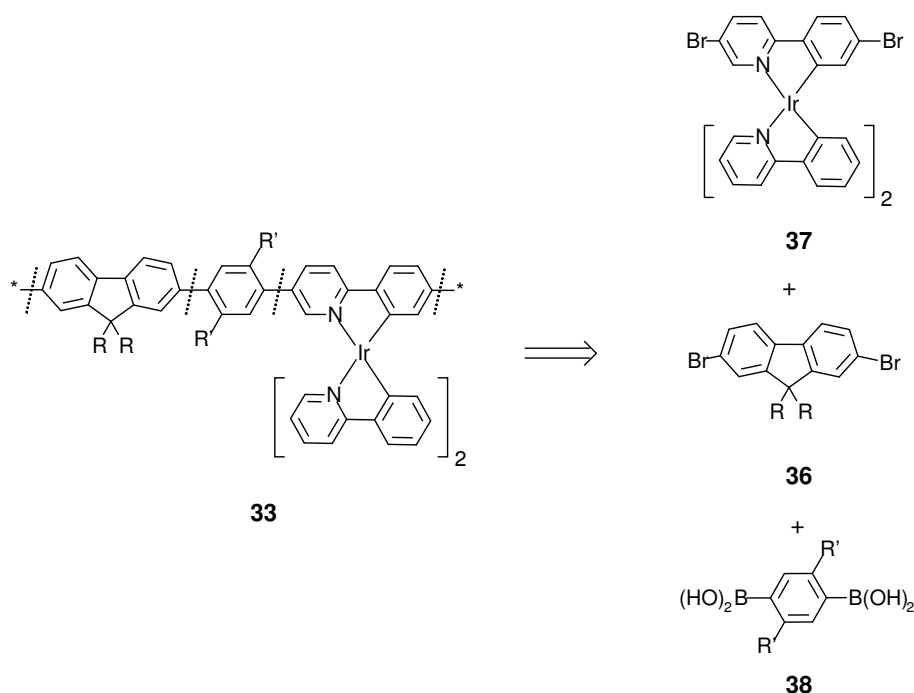


Abbildung 5.2.: Retrosynthetische Zerlegung des Zielpolymers **33** in die jeweiligen Monomerbausteine.

Für das Komplexpolymer der Struktur **33** wurde analog verfahren. Das Polymer wurde direkt in der Hauptkette an den gekennzeichneten Stellen, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, nach der *Retrosuzukimethode* in die entsprechenden Monomerbausteine zerlegt. Als Bromidkomponenten ergeben sich somit die auch bei der *Retroyamamoto* resultierenden Monomere 9,9-Dialkyl-2,7-dibromfluoren **36** und der Iridiummonomerkomplex Ir(ppy)₂(dbppy) **37** als Halogenkomponenten. Die Boronsäurekomponente kann auf die 2,5-Dialkyl-*p*-phenyldiboronsäure **38** zurückgeführt werden.

Als nächster Schritt folgt nun die retrosynthetische Betrachtung der einzelnen Monomere. Bei den Monomerbausteinen 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren **36** und der 2,6-Dialkyl-1,4-phenyldiboronsäure handelt es sich um literaturbekannte Verbindungen, so dass auf deren Darstellung hier nicht weiter eingegangen wird. Heteroleptisch koordinierte Iridiumkomplexe der Struktur von **37** mit verschiedenenartigen Phenylpyridinliganden waren zu Beginn dieser Arbeit unbekannt, so dass eine neue Synthesestrategie zu ihrer Darstellung entworfen werden musste. Die Retrosynthese des Monomerkomplexes Ir(ppy)₂(dbrppy) **37** ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Ausgehend von dem μ -chloroverbrückten binuklearen Komplex **17** und dem 2-(*p*-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** sollte sich der gewünschte Komplex **37** nach den Methoden von THOMPSON¹²⁰ oder GÜDEL¹¹⁹ unter Zusatz

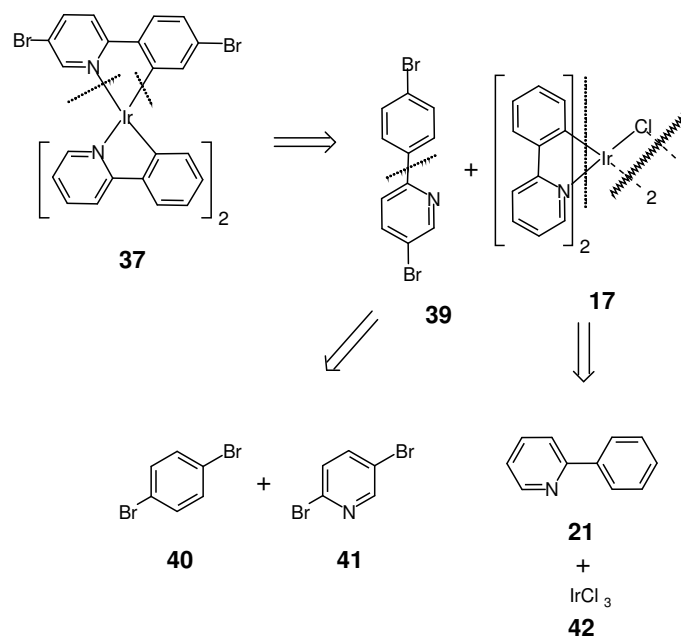


Abbildung 5.3.: Retrosynthetische Zerlegung des Monomerkomplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** in den »Ankerliganden« 2-(4-Bromphenyl)-5-bromopyridin **39** und den Precursorkomplex Tetrakis-(2-phenylpyridin- C^2, N')(μ -dichloro)diiridium **17**

von Kaliumcarbonat oder Silbertriflat darstellen lassen. Der Precursorkomplex **17** wird direkt aus den unkomplexierten Liganden **21** und IrCl_3 nach NONOYAMA erhalten.^{103,105} Der Ligand 2-(4-Bromphenyl)-5-bromopyridin **39** war ebenfalls nicht literaturbekannt, so dass auch hier eine Synthesemethode erarbeitet werden musste. Die Methode von TILLEY zum Aufbau von 2-Phenyl-5-Brompyridinen mittels Negishikupplung sollte hierbei die Darstellung von **39** mit guten Ergebnissen ermöglichen.¹³¹

Die oben beschriebenen Routen zur Darstellung der Komplexpolymere **27** und **33** sollten sich auch für die Synthesen der anderen in Abbildung 4.4 gezeigten Metallopolymere anwenden lassen. Hierzu muss einfach ein entsprechend modifizierter Monomerkomplex eingesetzt werden. Zur Darstellung solcher Monomerkomplexe muss bei der in Abbildung 5.3 gezeigten Route lediglich der 2-Phenylpyridinligand **21** durch eine in Abbildung 4.3 oder 5.4 gezeigte Verbindung ersetzt werden.

Von den zur Darstellung dieser modifizierten Komplexmonomere notwendigen Liganden ist nur das 1-Phenylpyrazol **43** kommerziell erhältlich. Die anderen Verbindungen mussten entsprechend der in Abbildung 5.4 gezeigten Retrosynthesen in ihre Grundbestandteile zerlegt werden. Das 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol **44**

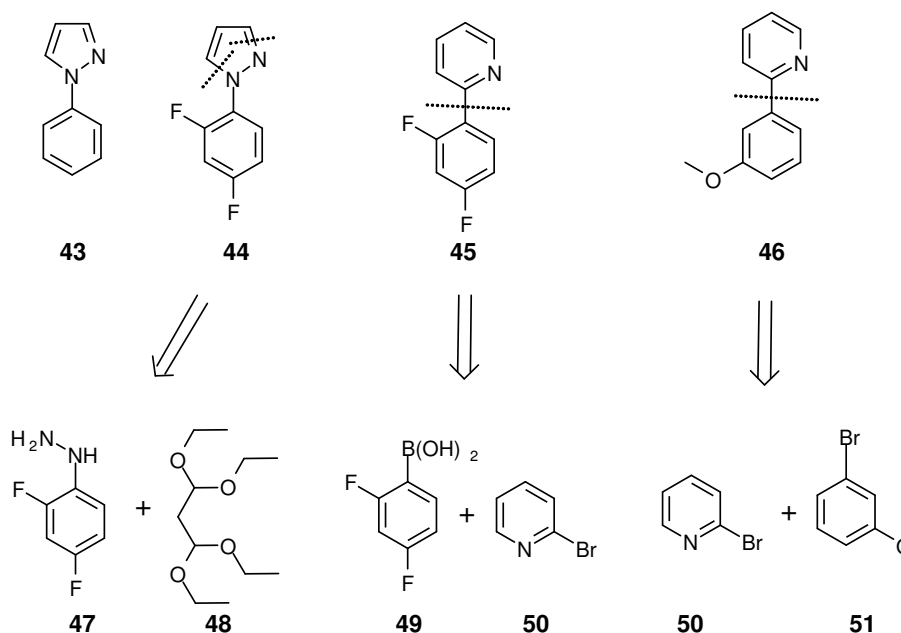


Abbildung 5.4.: Anstelle von 2-Phenylpyridin **21** verwendbare Ligan-
den: 1-Phenylpyrrazol **43**, 1-(2,4-Difluorophenyl)-pyrrazol **44**, 2-
(2,4-Difluorophenyl)-pyridin **44** und 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin
46 und ihre retrosynthetische Zerlegung.

sollte sich analog der von AINSWORTH und JONES beschrieben¹³² Methode aus 2,4-Difluorphenylhydrazin **47** und Malondialdehydtetraethylacetal **48** erzeugen lassen. Für die substituierten 2-phenylpyridinbasierenden Liganen **45** und **46** bietet sich eine Trennung der Phenyl-Pyridyl-Bindung an, was zu 2-Brompyridin **50** und den entsprechend substituierten Phenylboronsäuren **49** bzw. Brombenzolen **51** führt.

Nach der Analyse der Synthesemöglichkeiten der Komplexpolymere unter der Berücksichtigung eines *direkten Aufbaus* und der dazu notwendigen Monomere und Liganen, wurde nun eine retrosynthetische Betrachtung der Zielpolymere unter dem Gesichtspunkt einer *polymeranalogen Darstellung* durchgeführt.

Die Zerlegung des Komplexpolymers **27** mittels einer *Retrokomplexierung*, wie in Abbildung 5.5 gezeigt, führt somit zum komplexfreien Precursorpolymer **32** und dem Precursorkomplex **17**. Das Polymer **32** kann weiterhin durch eine Trennung an den gekennzeichneten Stellen durch eine *Retroyamamoto* auf das 9,9-Dialkyl-2,7-dibromfluoren **36** und den Liganen 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** zurückgeführt werden. Der Precursorkomplex **17** und der Ligand 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** sowie ihre Darstellungsmöglichkeiten wurden bereits bei der Analyse des Monomerkomplexes Ir(ppy)₂(dbrppy) **37** besprochen.

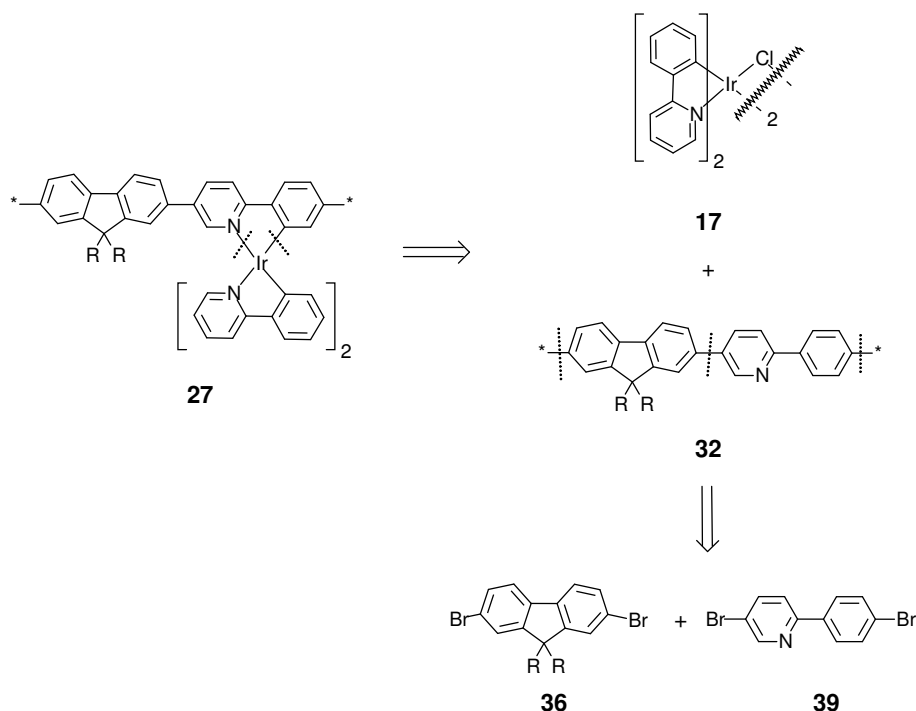


Abbildung 5.5.: Retrosynthetische Betrachtung des Zielpolymers **27** unter den Aspekten einer *polymeranalogen* Route.

Die analoge Vorgehensweise für die Komplexpolymerstruktur **33** ist in Abbildung 5.6 auf Seite 55 dargestellt. Eine *Retrokomplexierung* des Komplexpolymeres führt zu dem Precursorpolymer **34** und wiederum zu dem Precursor-Iridiumkomplex **17**. Eine weitere Zerlegung an den markierten Stellen durch eine *Retrosuzukikupplung* resultiert in den literaturbekannten Monomerbausteinen 9,9-Dialkyl-2,7-dibromfluoren **36** und der 2,5-Dialkyl-*p*-phenylendiboronsäure **38**. Bei dem dritten Monomer handelt es sich um den 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridinliganden **39**, welcher, wie auch der Precursorkomplex **17**, bei der retrosynthetischen Analyse des Monomerkomplexes Ir(ppy)₂(dbrppy) **37** besprochen wurde.

Die hier beschriebenen Konzepte für die Darstellung der Zielpolymere, Monomere und Iridiumkomplexe wurden bei den in späteren Kapiteln beschriebenen Synthesen in die Praxis umgesetzt.

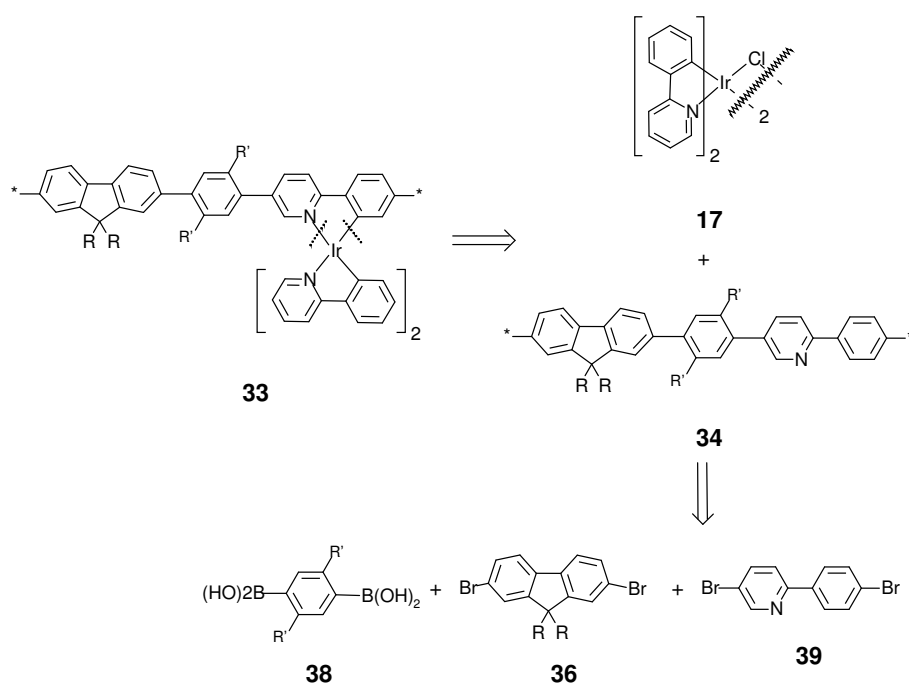


Abbildung 5.6.: Retrosynthetische Zerlegung des komplexhaltigen Zielpolymers **33** unter Berücksichtigung einer *polymeranalogen* Vorgehensweise.

5.2. Retrosynthetische Betrachtung der Modelllumophore

Für den gezielten Aufbau der in Abschnitt 4.7 beschriebenen und in Abbildung 4.8 gezeigten Struktur eines Modelllumophors war eine völlig andere Herangehensweise notwendig als zur Darstellung der Komplexpolymere **27** oder **33**. Durch eine in Abbildung 5.7 gezeigte retrosynthetische Analyse des Modelllumophors ergeben sich drei unterschiedliche Wege zu ihrer Herstellung:

Sukzessive Methode (Weg A): Durch eine *Retrosuzukireaktion* werden die Fluorenarme des Modelllumophors schrittweise um jeweils eine Fluoreneinheit verkürzt. Als Ausgangsbausteine hieraus resultieren das verkürzte Modelllumophor mit reaktiven Kettenenden (z. B. Iod) und eine 9,9-Dialkyl-7-trimethylsilyl-fluoren-2-boronsäure **52**. Das aktive Kettenende wird anschließend durch beispielsweise eine Trimethylsilylgruppe geschützt. Durch Wiederholen dieser Vorgehensweise gelangt man so zum Ausgangskomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbppy})$ **37**.

Konvergente Methode (Weg B): Die beiden Fluorenarme des Lumophors werden mittels einer *Retrosuzukikupplung* auf den Ausgangskomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** und einen Fluorenbaustein zurückgeführt. Dieser Baustein besteht aus einer entsprechenden Anzahl an Fluorenssegmenten.

Komplexierung (Weg C): Analog der Precursorroute bei der Darstellung der Komplexpolymere wurde am Modelllumophor eine *Retrokomplexierung* durchgeführt. Man gelangt so zum Precursorkomplex **17** und zu einem Phenylpyridinliganden, an dem Fluorenarme mit entsprechender Segmentanzahl angebracht sind.

Die drei Wege sind hierbei seitens Aufwand und Risiko nicht völlig identisch. Bedingt durch die bei Weg A angewendete schrittweise Verlängerung der Fluorenarme verbleibt am Ende der Fluorenketten entweder ein Iod zum Ankoppeln der nächsten Fluoreneinheiten oder eine Trimethylsilylschutzgruppe. Diese kann sehr einfach durch ICl gegen Iod ersetzt werden. Weg B und C ergeben hingegen Lumophore, deren Kettenenden mit Wasserstoffen terminiert sind.

Im weiteren Verlauf der Analyse wurde eine entsprechende Betrachtung des Oligofluorenbausteins vorgenommen, welcher bei Weg B ermittelt wurde. Wie bei der in Abbildung 5.8 gezeigten Sequenz wird die Boronsäure des Oligofluorenbausteins um eine Fluoreneinheit verkürzt. Hierzu wird die Boronsäuregruppe über ein Iodid in eine TMS-Gruppe umgewandelt und das Molekül anschließend durch eine *Retrosuzukireaktion* zerlegt. Es resultieren die 9,9-Dialkyl-7-trimethylsilyl-fluoren-2-boronsäure **52** und ein um eine Einheit verkürztes Oligofluoren, welches ein endständiges Iodatombesitz besitzt. Dieser Zyklus wird so lange durchlaufen,

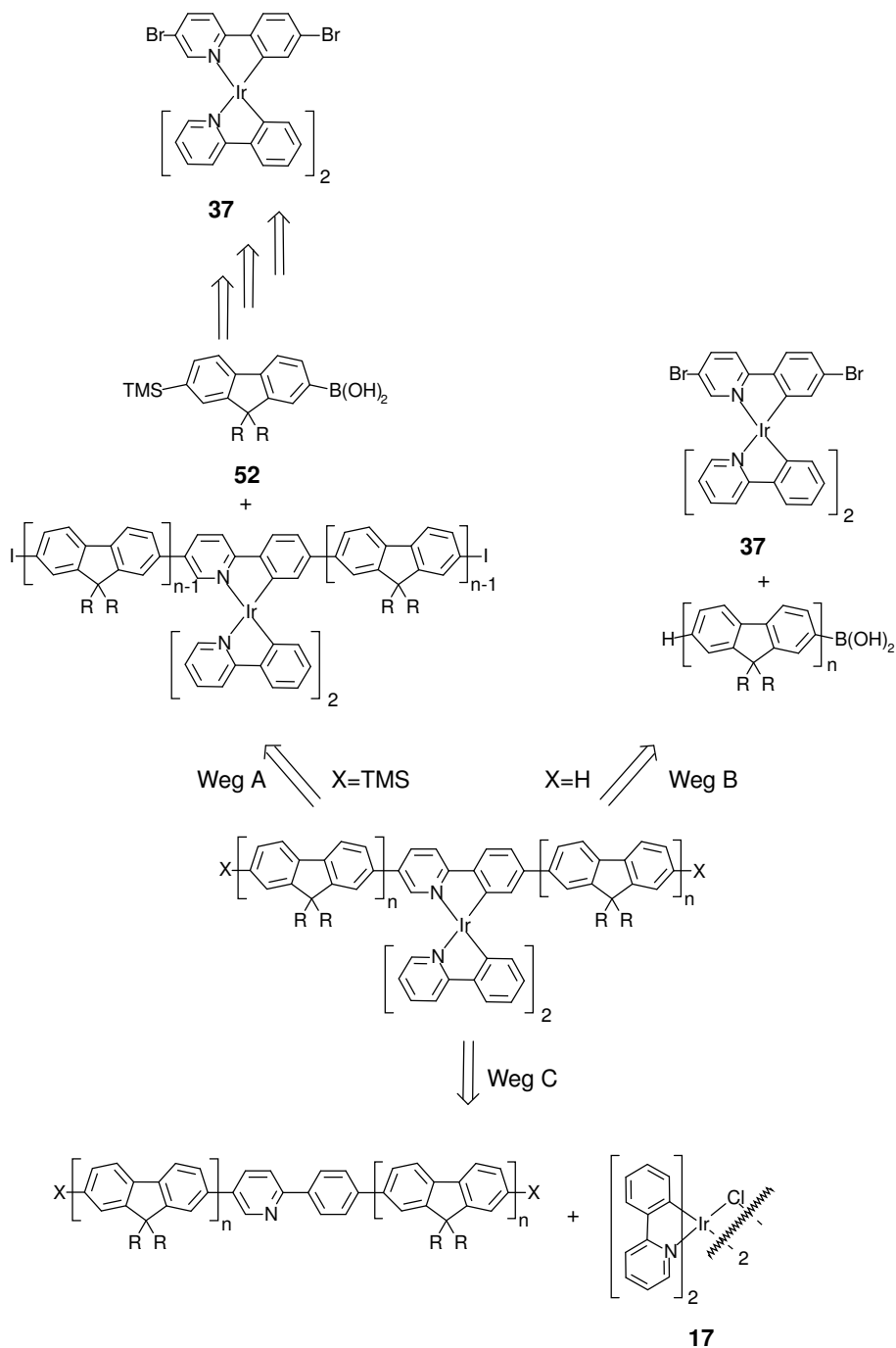


Abbildung 5.7.: Retrosynthetische Zerlegung des Modelllumophors. Es ergeben sich hieraus drei Wege: Schrittweise Zerlegung um jeweils eine Einheit (Weg A), Zerlegung in den Ausgangskomplex 37 und Fluorenbausteine entsprechender Länge (Weg B) und eine Dekomplexierung (Weg C).

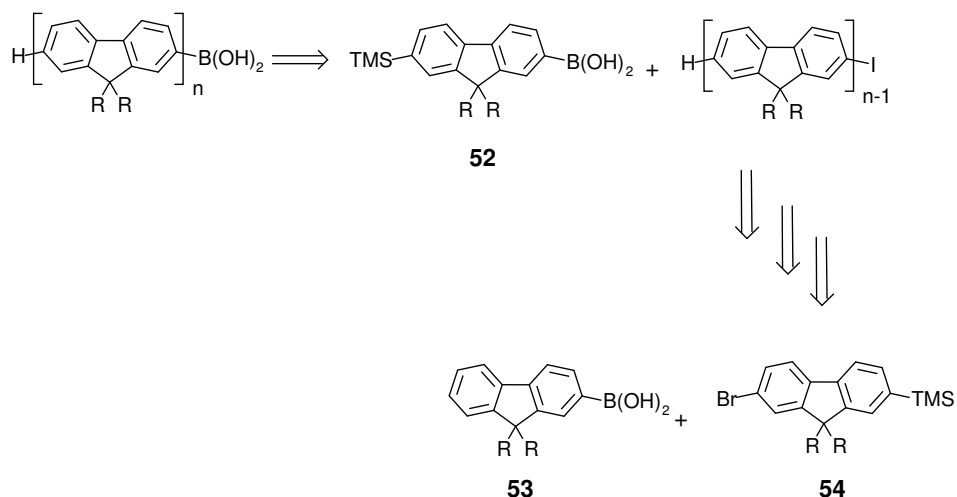


Abbildung 5.8.: Zerlegung des Oligofluorenbausteins.

bis man schließlich die 9,9-Dialkylfluoren-2-boronsäure und das 9,9-Dialkyl-7-trimethylsilyl-2-bromfluoren als Basisverbindungen erhält.

In Abbildung 5.9 ist die Analyse des Phenylpyridinliganden dargestellt, der durch die Zerlegung des Lumophors über Weg C ermittelt wurde. Als Abschluss der retrosynthetischen Betrachtungen des Modelllumophors wurde dieser über eine *Retrosuzuki* an den gekennzeichneten Stellen in seine Ausgangsverbindungen zerlegt. Es ergeben sich hierbei das bereits in vorherigen Abschnitten 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** gezeigte und die bei Weg B ermittelte Oligofluorenborsäure.

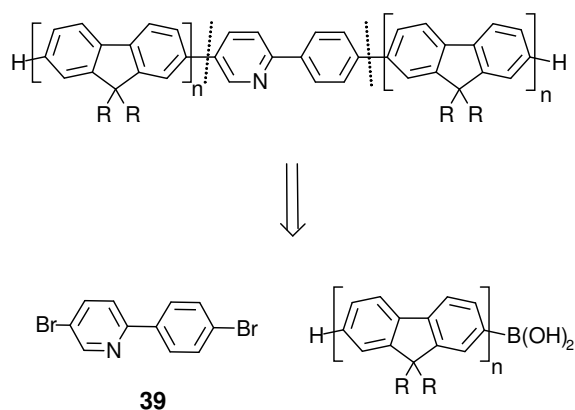


Abbildung 5.9.: Analyse des Phenylpyridinbausteins von Weg C. Als Ausgangsverbindungen ergeben sich das 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** und der bei Weg B ebenfalls ermittelte Oligofluorenbaustein.

Die in diesem Abschnitt vorgenommenen Überlegungen und erarbeiteten Konzepte wurden bei der in späteren Kapiteln beschriebenen Synthese umgesetzt.

6. Synthese von iridiumkomplexhaltigen Polymeren zur Anwendung in organischen Leuchtdioden

6.1. Darstellung triscyclometallierter Iridium(III)-Komplexe und ihrer Liganden

6.1.1. 2-(4-Bromophenyl)-5-brompyridin

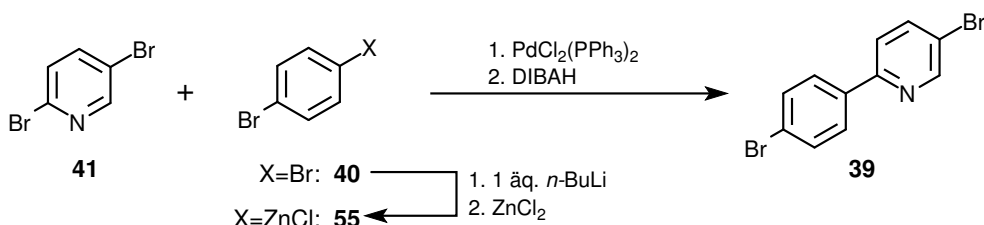


Abbildung 6.1.: Synthese des 2-(4-Bromophenyl)-5-brompyridins **39** ausgehend von *p*-Dibrombenzol **40** und 2,5-Dibrompyridin **41** nach NEGISHI.

DAS 2-(4-Bromophenyl)-5-brompyridin **39** stellt als sogenannte »Ankergruppe« einen zentralen Baustein aller geplanten Syntheserouten zu den iridiumkomplexhaltigen Polymeren dar. Da dieses Molekül nicht literaturbekannt war, war eine Syntheseroute von TILLEY zur Darstellung von 2,5-disubstituierten Pyridinen adaptiert worden.¹³¹ Es handelt sich hierbei um eine Kreuzkupplungsreaktion nach NEGISHI, die bei milden Reaktionsbedingungen eine hohe Regioselektivität und hohe Ausbeuten verspricht.

p-Dibrombenzol **40** wurde bei -78°C mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) monolithiiert und bei dieser Temperatur mit frisch aufgeschmolzenem und in absolutem Tetrahydrofuran (THF) gelöstem Zinkchlorid versetzt. In einem separaten Kolben wurde Bis-triphenylphosphin-Palladium(II)-chlorid in wasserfreiem THF suspendiert und mit einer Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung zum aktiven Bis-triphenylphosphin-Palladium(0)-Katalysator reduziert, wobei sich die Farbe von gelb nach schwarz änderte. Nacheinander wurden nun zunächst 2,5-Dibrom-

pyridin **41** und anschließend die bereitete Zinkorganyllösung zugegeben.

Nach 18-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung eingeeengt und das Rohprodukt nach Waschen mit Wasser zur Entfernung von Zinksalzen und Filtration über ein Kieselgelpad zur Entfernung von Palladiumresten mittels MPLC (Medium-Pressure-Liquid-Chromatography) mit 0,5% Ethylacetat in Hexan bei einem Fluss von 100 mL/min säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt konnte in 82% Ausbeute erhalten werden. Da bei der Reaktion ein geringer Prozentsatz an isomerem 2-Brom-5-(4-bromphenyl)-pyridin gebildet wird, welches aufgrund der nur geringen Polaritätsunterschiede zum gewünschten Produkt nur geringe R_f -Wertunterschiede aufweist, ist die Auftrennung nur mit entsprechenden flash- oder pumpenchromatographischen Verfahren in vertretbarem Zeitaufwand möglich.

Der farblose Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen und sind in den Abbildungen 6.2 und 6.3 dargestellt. Im ^1H -NMR-Spektrum taucht das Resonanzsignal des Pyridinprotons in Nachbarschaft zum Stickstoff an exponierter Stelle bei 8,64 ppm auf. Die Absorptionen der restlichen sechs Protonen des Pyridin- und des Phenylringes finden sich in zwei Multipletts bei 7,77 und 7,50 ppm wieder. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind entsprechend der Struktur neun Signale im Aromatenbereich von 155–120 ppm zu sehen.

Im Protonenspektrum zeigen sich drei Absorptionen von insgesamt sieben Protonen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 8,7 ppm ist hierbei dem Proton in Nachbarschaft des Pyridinstickstoffs zuzuordnen. Die beiden weiteren Multipletts stammen von den sechs Pyridin- sowie Phenylprotonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich entsprechend der erwarteten Struktur neun unterschiedliche Signale, wovon vier Absorptionen von quartären Kohlenstoffen erzeugt werden. Die tertiären Kohlenstoffsignale des parasubstituierten Phenylringes fallen wie erwartet deutlich intensiver aus als die restlichen Signale.

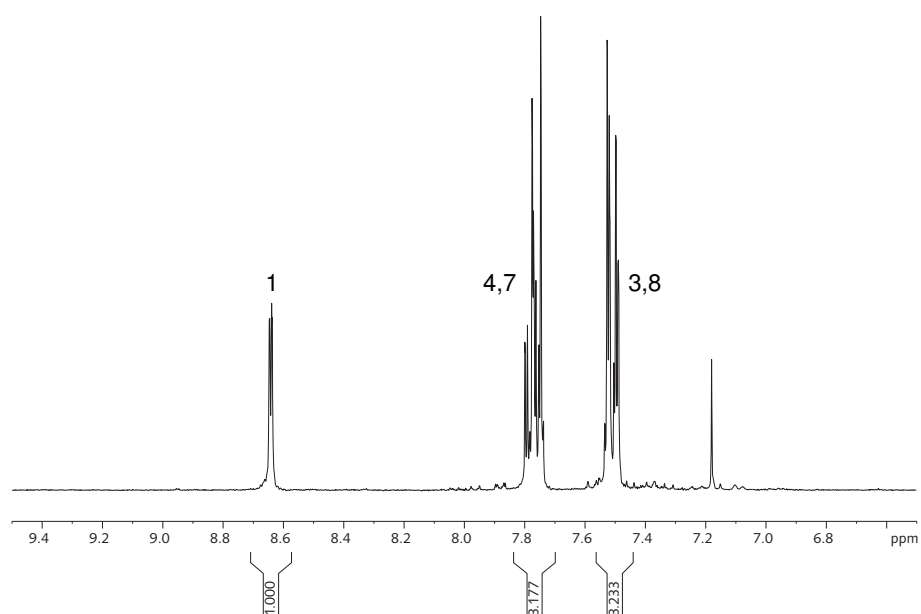


Abbildung 6.2.: Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums von 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin 39.

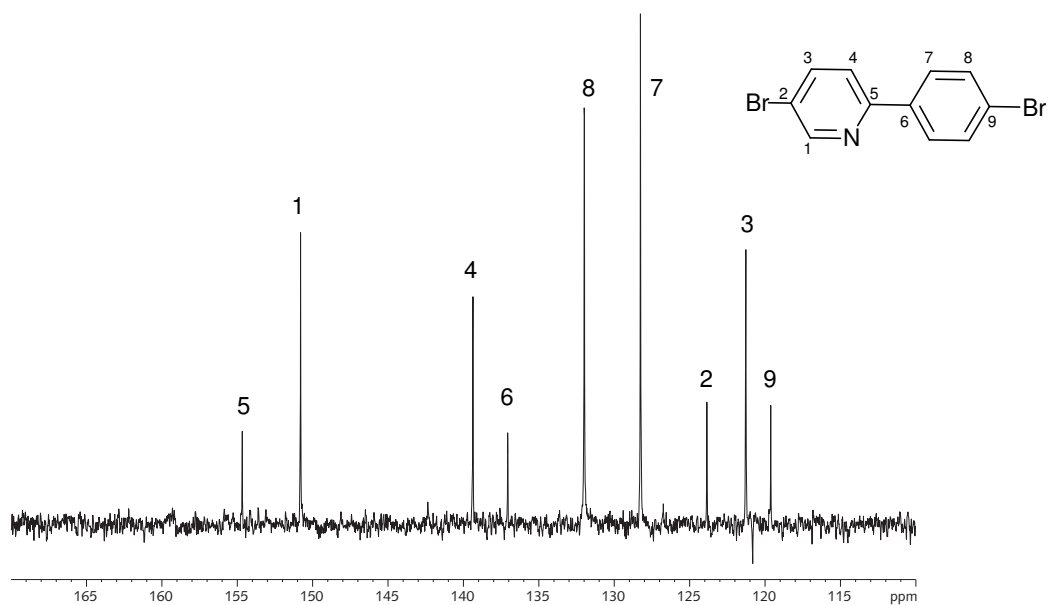


Abbildung 6.3.: ^{13}C -NMR-Spektrum (Aromatenbereich) von 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin 39.

6.1.2. 2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin

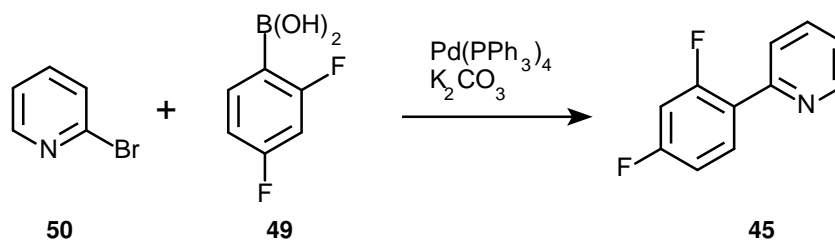


Abbildung 6.4.: Synthese von 2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin **45**, ausgehend von 2-Brompyridin **50** und 2,4-Difluorphenylboronsäure **49** nach SUZUKI mit Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(o) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base.

Ideale Liganden zur Darstellung von blauleuchtenden Iridiumkomplexen sind unter anderem fluorsubstituierte 2-Phenylpyridine.^{120,133} Ein für diesen Zweck sehr häufig verwendeter Ligand ist das 2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin. Da die Substanz nicht kommerziell erhältlich war, wurde sie nach einer Vorschrift von A. THOMPSON *et. al* hergestellt.¹³⁴ Die Synthese konnte ausgehend von den kommerziell erhältlichen Edukten 2,4-Difluorphenylboronsäure **49** und 2-Brompyridin **50** durchgeführt werden. Hierbei besteht laut Literatur ein entscheidender Einfluss des Lösemittels und der Temperatur auf die Ausbeute, da bei zu hoher Temperatur und unpolaren Solventien ein binuklearer, cyclischer Palladiumkomplex mit 2-Brompyridin als Ligand entsteht, welcher die Reaktion zum gewünschten Produkt nahezu komplett verhindert.¹³⁴ Die Reaktion wurde deshalb in einem THF/Wasser-System mit Kaliumcarbonat als Base und Tetrakis-triphenylphosphin-Palladium(o) als Katalysator bei 75–80°C durchgeführt. Nach Verdünnen und Waschen der Reaktionslösung mit Salzsäure und Wasser (Entfernung von Palladium) und anschließendem Einengen der organischen Phasen wurde das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (10/1; v/v) aufgereinigt. Das Produkt fiel hierbei als farbloses bis schwach gelbliches Öl an (R_f : 0,4).

Im Protonenresonanzspektrum sind im Aromatenbereich sechs Signale, welche von sieben Protonen erzeugt werden, zu erkennen. Charakteristisch hierbei sind die Verschiebungen fluorbenachbarter Protonen bei Werten kleiner 7,0 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum zeigen sich erwartungsgemäß elf Signale, wovon die Absorptionen des Phenylrings ein typisches Aufspaltungsmuster durch Kopplungen mit den Fluorsubstituenten besitzen. Um den Erfolg der Synthesesequenz zu belegen, wurde eine Kombination aus HSQC- und HMBC-Korrelationsspektren angewendet. Hierbei machen die teilweise sehr stark ausgeprägten ²J- und ⁴J-Kopplungen im HMBC-Spektrum z. B. eine exakte Zuordnung der Signale der fluortragenden Kohlenstoffe unmöglich. In dem in Abbildung 6.5 dargestellten HMBC-Spektrum sind

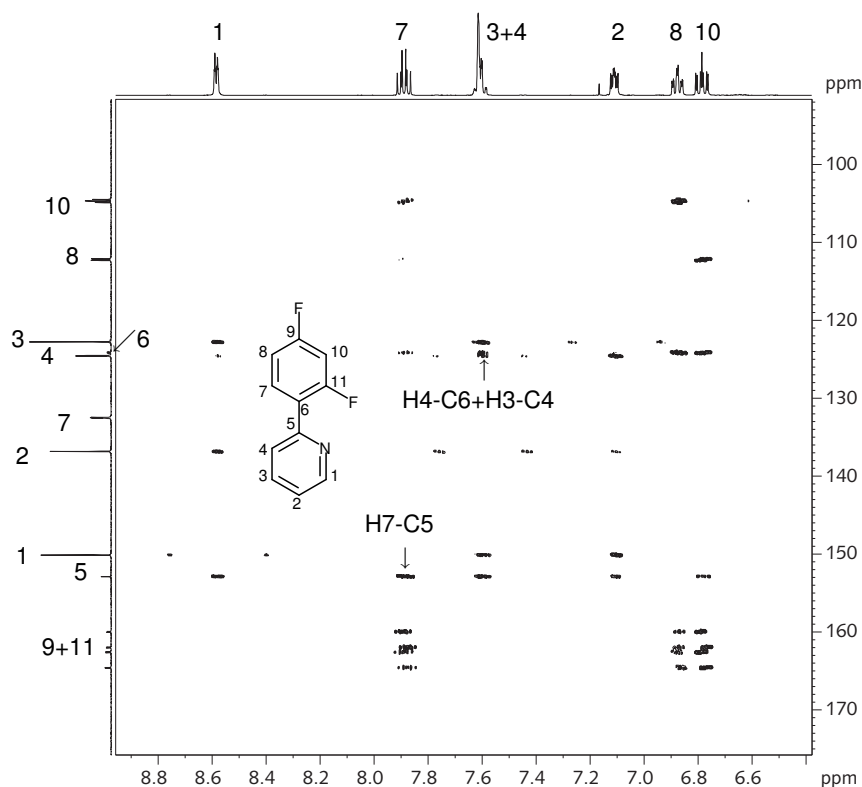


Abbildung 6.5.: HMBC-Korrelationsspektrum von 2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin **45**. Eine Besonderheit stellen die ungewöhnlich starken ^2J - und ^4J -Kopplungen dar, welche eine Zuordnung der fluorgebundenen Kohlenstoffe anhand der Spektren unmöglich machen.

die entsprechenden Kreuzsignale, welche die gelungene Phenyl-Pyridyl-Kupplung durch Kopplung über die entsprechende Bindung belegen, markiert und die Resonanzen in den eindimensionalen Spektren den entsprechenden Atomen zugeordnet.

6.1.3. 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin

Liganden mit elektronenschiebenden Gruppen bewirken bei lumineszierenden Iridiumkomplexen eine bathochrome Verschiebung der Emissionsfarbe. Entscheidend für die Größe der Verschiebung ist neben den elektronischen Verhältnissen des Substituenten selbst auch dessen Position im Ring. So ist bei 2-Phenylpyridinen die Position paraständig zur Kohlenstoff-Metallbindung im Phenylring des Liganden besonders günstig, um durch elektronenziehende- und elektronen-drückende Substituenten eine maximale Wellenlängenverschiebung der Emission zu erreichen.¹¹⁷ Aus diesen Gründen lag die Verwendung von 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin als Ligand nahe.

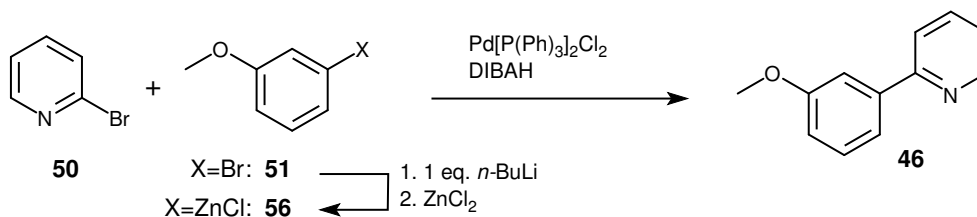


Abbildung 6.6.: Syntheschema des 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridins **46** ausgehend von Bromanisol **51**, welches mit *n*-BuLi und Zinkchlorid zum Arylzinkchlorid **56** umgesetzt wird. Anschließend Reaktion mit 2-Brompyridin **50** mittels einer Kreuzkupplungsreaktion nach NEGISHI liefert das gewünschte Produkt **46**.

Da mit der Aryl-Aryl-Kupplung nach NEGISHI bei der Synthese von 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** (Abschnitt 6.1.1) gute Erfahrungen gemacht worden waren, bot sich diese Route ebenfalls zur Darstellung des 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridins an, besonders, da hierbei auf die 3-Methoxyphenylboronsäure verzichtet werden konnte, die entweder sehr teuer oder recht aufwendig herzustellen gewesen wäre – bei gleichzeitig zu erwartender geringerer Ausbeute.

Die in Abbildung 6.6 skizzierte Synthese geht von 3-Bromanisol **51** aus, welches mit einem Äquivalent *n*-BuLi in einer Halogen-Metallaustauschreaktion bei -78°C lithiiert und anschließend mit frisch aufgeschmolzenem Zinkchlorid in absolutem THF zum analogen Zinkorganyl umgesetzt wurde. Parallel hierzu wurde der Katalysator aus $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und DIBAH hergestellt und 2-Brompyridin **50** hinzugefügt. Anschließend wurde die Zinkorganyllösung hinzugegeben.

Nach 18 Stunden Reaktion bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung eingeeengt und mit Ethylacetat und Wasser zur Entfernung von Zinksalzen versetzt. Das Rohprodukt wurde – nach Entfernen des Lösemittels – säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat als Eluent (10/1; v/v) aufgereinigt, wobei das 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin als orangerotes Öl in einer Ausbeute von 82% erhalten werden konnte. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Aufnahmen sowie HSQC- und HMBC-Korrelationsspektren zeigen das Gelingen der Synthese (Abbildung 6.7 zeigt den Aromatenbereich einschließlich Signalzuordnung).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich entsprechend der erwarteten Struktur zwölf Resonanzen, wovon elf im Aromatenbereich und eine im Bereich von Alkyloxygruppen angesiedelt sind. Erwartungsgemäß handelt es sich bei drei der elf aromatischen Signale um quartäre Kohlenstoffe. Im ^1H -NMR-Spektrum resultieren alle Signale mit Ausnahme des Multipletts bei 7,61 ppm (zwei Protonen) von nur einem Proton, was eine strukturelle Zuordnung deutlich vereinfacht. Das Auftreten der Signale folgt hierbei der allgemeinen Tendenz, dass die Pyridinprotonen zu tieferem Feld hin verschoben sind als die Protonen des Phenylrings.

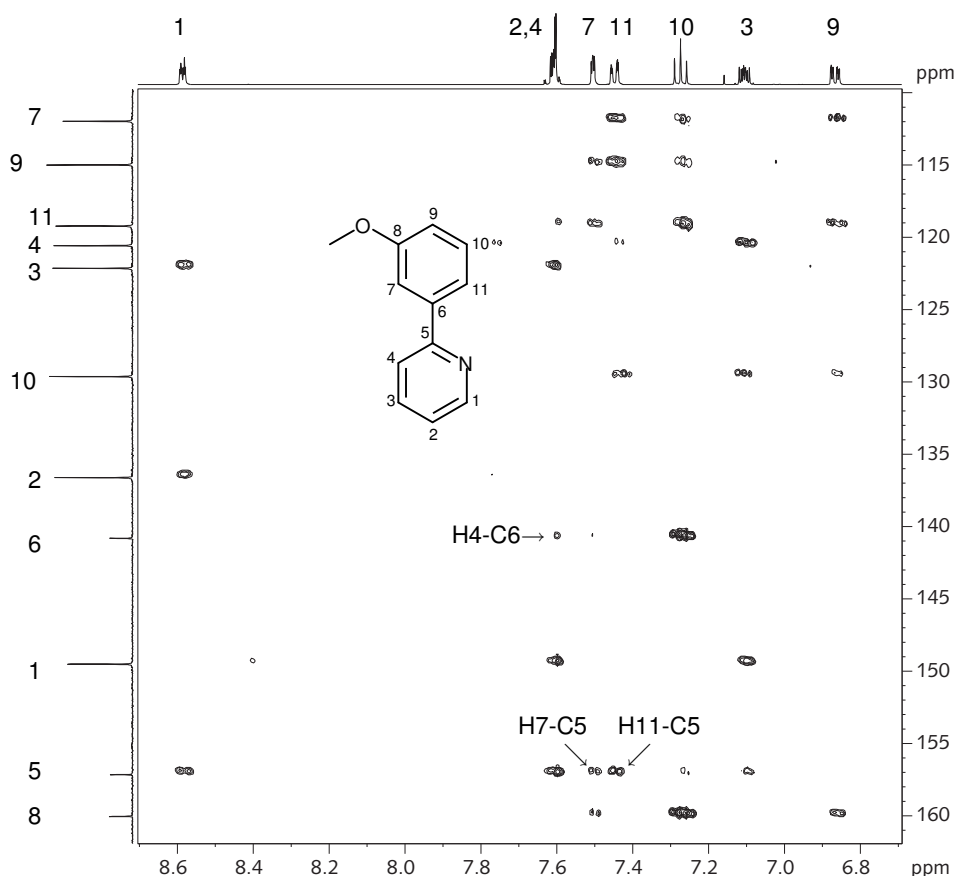


Abbildung 6.7.: Aromatischer Bereich des HMBC-Korrelationsspektrums von 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin. Die 3J -Kopplung von H4 mit C6 und H7/H11 mit C4 über die neu geknüpfte Bindung belegen das Gelingen.

Im HMBC-Korrelationsspektrum sind die 3J -Kopplungssignale von H-4 und C-6 bzw. H-7 mit C-4, welche über die neugeknüpfte Bindung wechselwirken, hervorgehoben.

6.1.4. 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol

Anstelle von 2-Phenylpyridinen können auch 1-Phenylpyrazolderivate als Liganden in phosphoreszierenden Iridiumkomplexen Verwendung finden.¹²⁰ Wie auch bei 2-Phenylpyridinen ist nur das 1-Phenylpyrazol **43** kommerziell erhältlich, während das 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol **44** nur auf synthetischem Weg zugänglich ist. Analog der in der Retrosynthese beschriebenen Route (Abschnitt 5.1) wurde daher zu dessen Aufbau von den kommerziell erhältlichen Edukten 2,4-Difluorphenylhydrazinhydrochlorid **47** und Tetraethylmalonaldehyddiacetal **48**

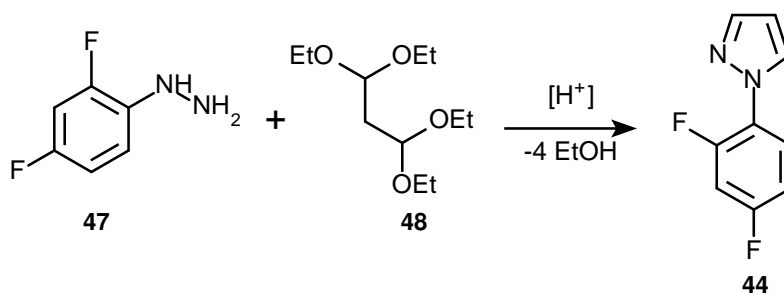


Abbildung 6.8.: Darstellung des Bausteins 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol aus 2,4-Difluorphenylhydrazin und Tetraethylmalonaldehyddiacetal.

ausgegangen. Diese wurden in einem Ethanol-Wassergemisch mit katalytischen Mengen Salzsäure zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt (Schema siehe Abbildung 6.8). Nach Lösen des Rohproduktes in Methylenchlorid wurde zur Deprotonierung des Pyrazols und Entfernung überschüssiger Salzsäure mit wässriger Natronlauge und Wasser versetzt. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Aufreinigung des Rohproduktes an Kieselgel mit Chloroform als Eluent konnte 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol in 64% Ausbeute erhalten werden.¹³²

Das Gelingen der Synthese lässt sich durch Aufnahme von Protonen- und Kohlenstoffkernresonanzspektren sowie durch die Aufnahme eines 2D-¹H-¹⁵N-Korrelationsspektrums belegen. Im ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 6.9 zeigen sich fünf Resonanzen, welche von insgesamt sechs Protonen verursacht werden. Die Signale der beiden fluorbenachbarten Protonen überlagern sich dabei zu einem Multipllett. Das Auftreten von drei für Pyrazolringe typischen Absorptionen innerhalb des Aromatenbereiches liefert einen entscheidenden Hinweis auf die gelungene Erzeugung des Pyrazolringes. Im ¹³C-NMR-Spektrum in Abbildung 6.10 zeigen sich, neben der erwarteten Signalanzahl, die typischen Aufspaltungen der Resonanzen durch die Fluorsubstituenten. Durch Kopplungen im ¹H-¹⁵N-HMBC-Korrelationsspektrum zwischen den Kohlenstoffen und den Stickstoffen des Pyrazolringes kann die Struktur des Pyrazolringes und somit die erfolgreiche Darstellung der Zielverbindung 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol 44 belegt werden.

6.1.5. *fac*-Ir(ppy)₂(dbrppy)

Wie in Abschnitt 5 erwähnt, bieten Iridiumkomplexe eine einfache Möglichkeit, C²,N'-koordinierte Komplexe mit einem strukturell unterschiedlichen dritten Liganden zu synthetisieren. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass bei einer einfachen Umsetzung von Iridium(III)-chlorid-Hydraten mit den entsprechenden 2-Phenylpyridin- oder 1-Phenylpyrazolderivaten die Reaktion auf der Stu-

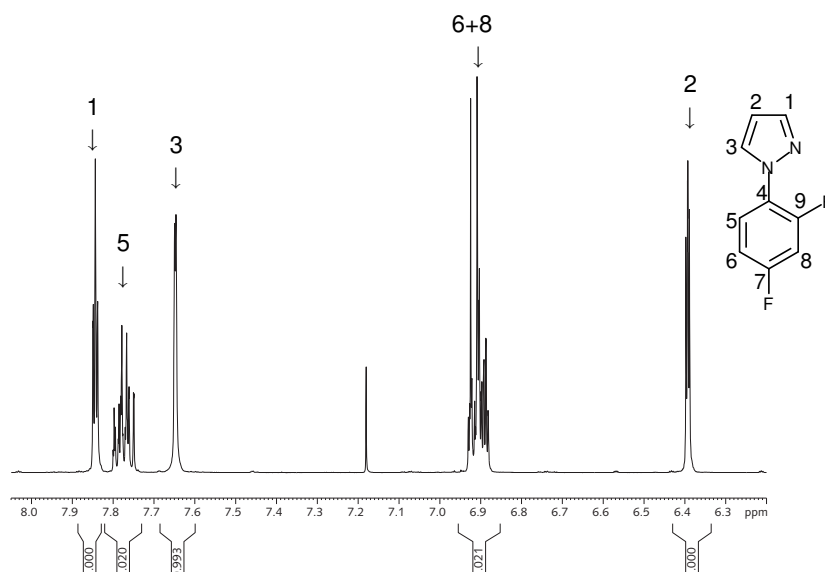


Abbildung 6.9.: ^1H -NMR-Spektrum des 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazols **44**. Die drei Signale des Pyrazolringes weisen typischerweise eine Kopplungskonstante von $\approx 2,8$ Hz auf. Die fluorbenachbarten Protonen überlagern zu einem Multiplett bei 6,9 ppm.

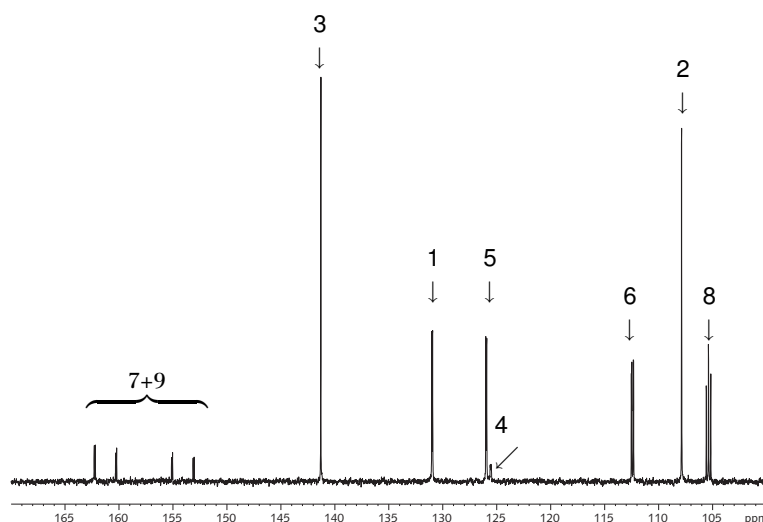


Abbildung 6.10.: Aromatischer Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol **44** in Chloroform. Die Signale des zweifach fluorsubstituierten Phenylringes weisen charakteristische Multiplettstrukturen auf. Für die Nummerierung siehe Abbildung 6.9.

fe des zweikernigen μ -chloroverbrückten Komplexes stehen bleibt (NONOYAMA-Route).^{104,105} Im Gegensatz zu anderen iridiumbasierten Kohlenstoff-Metall-Komplexen wird für die Darstellung dieses Komplexotyps keine Base benötigt. Der μ -Chlorokomplex wird anschließend mit dem vorher synthetisierten 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** (vergleiche Abschnitt 6.1.1) umgesetzt, um den entsprechenden Monomerkomplex *fac*-Bis-(phenylpyridin- C^2, N')(2-(4-bromophenyl)-pyridin- C^2, N')iridium **37** zu erhalten. Hierbei ist zu beachten, dass die μ -Chlorokomplexe eine *promeridionale* Struktur besitzen. Die Bedingungen der Komplektierungsreaktion zum triscyclometallierten Produkt müssen daher ebenfalls die Umlagerung zum gewünschten *facialen* Komplex ermöglichen. Der Syntheseverlauf ist in Abbildung 6.11 dargestellt.

Im ersten Schritt wurde das kommerziell erhältliche, frisch destillierte 2-Phenylpyridin mit Iridium(III)-Chlorid in einem entgasten und destillierten 2-Ethoxyethanol/Wassergemisch suspendiert und die Reaktionsmischung über Nacht unter Rückfluss erhitzt (etwa 120°C). Die Farbe änderte sich hierbei von schwarz nach gelb. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Aceton und Ethanol gewaschen und in Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wurde mit einer Mischung aus fünf Teilen Toluol und zwei Teilen Hexan versetzt und das Methylenchlorid mittels Destillation entfernt. Nach Stehen im Eisschrank über Nacht kristallisierte Tetrakis-(2-phenylpyridin- C^2, N')(μ -dichloro)diiridium **17** als gelber Feststoff aus. Der Vergleich der Protonen- und ^{13}C -NMR-Spektren mit den Literaturdaten bestätigen den Erfolg der Synthese.¹⁰⁵

Der weitere Syntheseverlauf zum Zielkomplex **37** sah die Umsetzung mit 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** vor. Hierzu wurde zunächst versucht, die von THOMPSON beschriebene Synthesevorschrift zu verwenden, bei welcher gleichzeitig die Umlagerung vom *meridionalen* zum *facialen* Komplex stattfindet.¹²⁰ Der μ -Chloro-Precursorkomplex **17** wurde hierzu mit 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** in wasserfreiem und entgastem Glycerin mit Kaliumcarbonat als Base bei 200°C umgesetzt. Die Farbe änderte sich dabei nur geringfügig. Die Suspension wurde nach 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Wasser verdünnt und der Feststoff abfiltriert. Nach Aufschlännen mit Methanol und Absaugen wurde mit Diethylether und Hexan so lange gewaschen, bis das Filtrat klar ablief. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluent. Das erhaltene Produkt luminesziert stark grün.

Die anschließende Untersuchung mittels 1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, ESI- und LDI-TOF-Massenspektroskopie zeigte, dass es sich bei dem Produkt nur teilweise um den gewünschten Komplex **37** handelt. Der Hauptanteil des Substanzgemisches bestand aus dem »Ligandaustauschprodukt« *fac*-Ir(III)-tris-phenylpyridin (Ir(ppy)₃), was in einem Hochtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum (DMSO, 85°C) durch

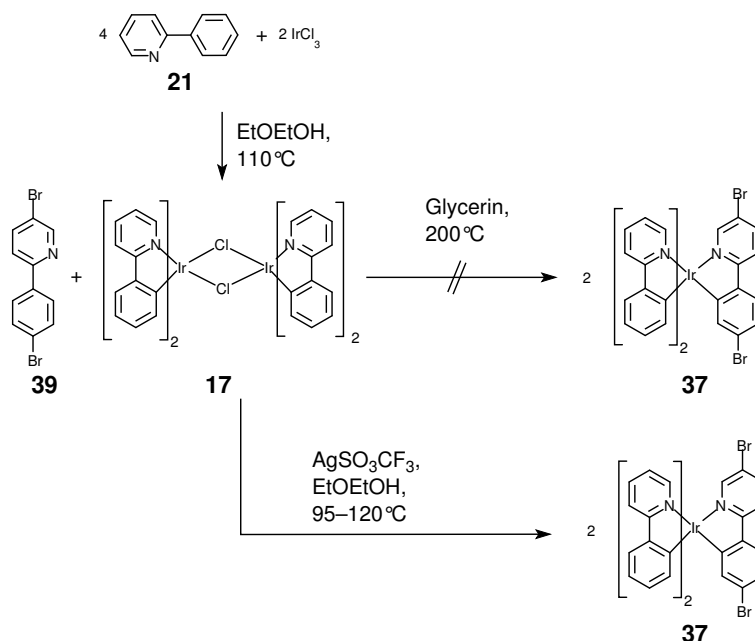


Abbildung 6.11.: Syntheseschema zur Synthese des Monomerkomplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** in zwei Stufen, ausgehend von Iridiumtrichlorid(-Hydraten) und 2-Phenylpyridin **21**.

lediglich elf Signale der 2-Phenylpyridinliganden zu erkennen ist. In den ESI- und LDI-TOF-Massenspektren tritt als stärkstes Signal 655 m/z auf, was der Masse von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ entspricht. Desweiteren stimmt das errechnete Fragmentierungsmuster des Molpeaks von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ mit dem gemessenen Muster im ESI-Massenspektrum überein. In beiden Massenspektren konnte ein gewisser Anteil des gewünschten Zielproduktes bei 813 m/z detektiert werden, jedoch konnte anhand der ^1H -NMR-Spektren auch abgeschätzt werden, dass der Anteil von $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** im Substanzgemisch deutlich unter 20% liegt. Dieses zeigt die bei diesen drastischen Bedingungen starke Tendenz zu Ligandaustauschprozessen, die aufgrund der zunächst angenommenen Inertheit und Stabilität von Iridiumkomplexen so nicht erwartet worden war. Interessanterweise konnte ein weiteres zu erwartendes Austauschprodukt ($\text{Ir}(\text{dbppy})_2(\text{ppy})$) in keinem der Spektren nachgewiesen werden. Wahrscheinlich ist dieses Produkt unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu instabil und zerfällt. Um eventuelle experimentelle Fehler auszuschließen, wurde die Reaktion wiederholt. Es konnte jedoch auch diesmal im Wesentlichen nur $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ isoliert werden. Aufgrund der hohen Tendenz zum Ligandaustausch unter diesen Bedingungen und der damit verbundenen geringen Ausbeute an gewünschtem Produkt wurde diese Methode daraufhin nicht weiterverfolgt.

Um den gezielten Einbau eines einzelnen 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridinli-

ganden **39** in den Komplex zu ermöglichen, wurde eine von der Gruppe um GÜDEL beschriebene Synthesemethode zur Darstellung von *fac*-Ir(ppy)₃-Komplexen angewendet.¹¹⁹ Hierbei wird die μ -Chloro-Bindung durch Zugabe von Silbertriflat aufgebrochen und das Chlorid durch das nichtkoordinierende Triflatanion ersetzt. Anschließend ist eine C-H-Metallinsertion am Iridiumion ohne Basenzugabe bei deutlich moderateren Temperaturen möglich. Die Umlagerung vom *meridionalen* zum *facialen* Komplex findet unter diesen Bedingungen ebenfalls statt.

Durch Erhitzen des μ -Chloro-Iridiumprecursorkomplexes **17** mit zwei Äquivalenten Silbertriflat und sechs Äquivalenten 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** in 2-Ethoxyethanol auf 120°C über Nacht, anschließendes Waschen mit Diethylether und Hexan und darauffolgendes Aufreinigen des Rohproduktes an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluent konnte der gewünschte Monomerkomplex Ir(ppy)₂(dbrppy) **37** erhalten werden.

Zur Charakterisierung wurden ESI-Massenspektroskopie, ¹H-NMR und die Protonen-Protonen-Korrelationsmethoden COSY, TOCSY und ROESY herangezogen.

Im ESI-Massenspektrum in Abbildung 6.13 entspricht das Signal bei 813,0 m/z dem Molpeak des Ir(ppy)₂(dbrppy)-Komplexes **37**. Die erhaltene Intensitätsverteilung des Signalmultipletts entspricht hierbei exakt der berechneten Verteilung. Das Signal bei 734,1 m/z stimmt mit der Masse des Ir(ppy)₂(dbrppy) abzüglich eines Bromatoms überein. Bei 658,9 m/z fehlt ein Phenylpyridinligand, bei 501,1 m/z der Dibromphenylpyridinligand. Aufgrund des geringen Molmassenunterschiedes des Ir(ppy)(dbrppy)⁺-Fragmentes und des Ir(ppy)₃-Komplexes kann eine Überlagerung der Signale nur schwer ausgeschlossen werden. Jedoch müssten bei größeren Anteilen von Ir(ppy)₃ auch bei 655 m/z deutlich intensivere Signale auftreten.

Für die NMR-Analyse hat sich *d*₆-Aceton als das günstigste Lösemittel erwiesen. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden; in der Literatur wird im Allgemeinen ebenfalls auf die Angabe eines ¹³C-NMR-Spektrums verzichtet. Mittels der HSQC-Methode konnten die Signale der tertiären Kohlenstoffe indirekt bestimmt werden. Wegen der sehr kurzen Relaxationszeit des gesamten Spinsystems besonders im Phenylanionring – bedingt durch das Quadrupolmoment des Iridiumzentralmetalls – war eine indirekte Messung der quartären Kohlenstoffresonanzen durch Aufnahme eines HMBC-Spektrums nicht möglich.

Im eindimensionalen Protonenspektrum sind zwei Bereiche zu erkennen: Der durch das Anion relativ niederfrequente (hochfeldverschobene) Phenylteil im Bereich von 7,0–6,6 ppm und der Pyridinteil bei 8,0–7,5 ppm. Abbildung 6.12 zeigt das eindimensionale Spektrum inklusive Zuordnung. Der Nachweis der *facialen* Struktur des Komplexes gelingt mittels eines 2D-ROESY-Spektrums. Hierbei können die Kopplungen von Protonen benachbarter Liganden beobachtet werden (siehe Schema in Abbildung 6.12). In einem *facialen* Komplex sind nur Kopplungen der drei gekennzeichneten Phenylprotonen untereinander und der drei markierten

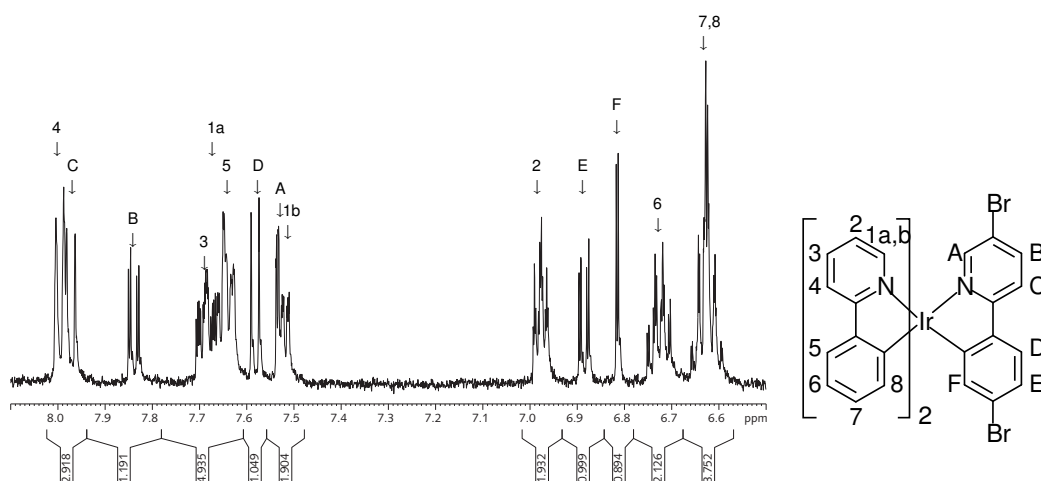


Abbildung 6.12.: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** inklusive Zuordnung der Signale. Die Gruppe bei Werten größer 7,4 ppm wird im Wesentlichen von den Protonen des Pyridinrings verursacht, die Gruppe kleiner 7,0 ppm hauptsächlich von den Phenylprotonen.

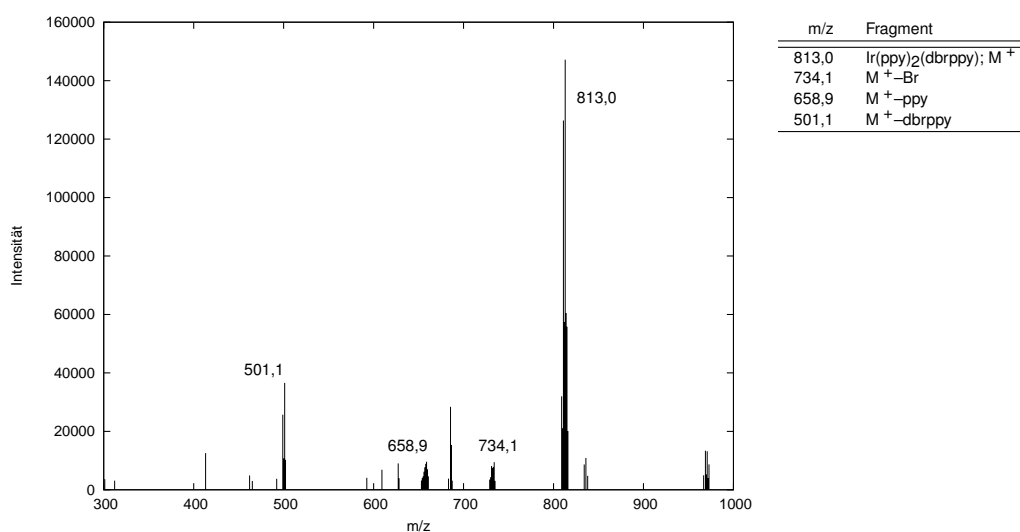


Abbildung 6.13.: ESI-Spektrum des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37**. Als Hauptfragment tritt der Molpeak auf, alle anderen Signale sind im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit hergestellten Komplexen deutlich weniger intensiv.

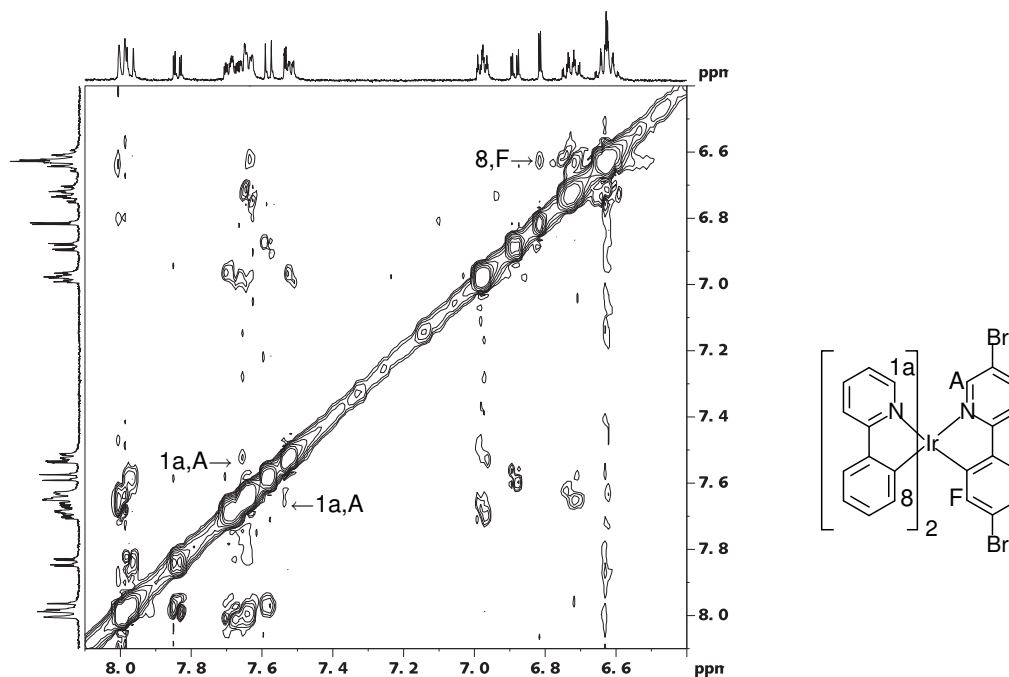


Abbildung 6.14.: ROESY-Protonen-Protonen-Korrelationsspektrum des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37**. Die faciale Struktur kann durch die hervorgehobenen Interligandkopplungen der markierten Protonen belegt werden.

Pyridinprotonen miteinander möglich. Die für diese Geometrie erwarteten Korrelationssignale sind in der Abbildung 6.14 gekennzeichnet.

6.1.6. *fac*- $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$

Zur Herstellung des *fac*- $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ -Komplexes **58** wurden zwei verschiedene Syntheserouten verfolgt (Abbildung 6.15).

Die thermische Darstellung des Komplexes $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** bedient sich derselben Methode, die zur Darstellung des $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ -Komplexes **37** angewendet wurde (siehe Abschnitt 6.1.5).

Zur Herstellung des Precursors Tetrakis-(2-(4,6-difluorphenyl)-pyridin- C^2, N')-(μ-dichloro)diiridium **57** wurde das vorher synthetisierte 2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin **45** (siehe 6.1.2) und Iridium(III)-chlorid-Hydrat in einem entgasten 2-Ethoxyethanol/Wasser-Gemisch über Nacht bei 120°C erhitzt, wobei die Farbe sich von schwarz nach zitronengelb änderte. Nach dem Absaugen des Niederschlags wurde mit Aceton und Ethanol so lange gewaschen, bis das Filtrat klar ablief. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid gelöst und mit einer Mischung aus 2,5

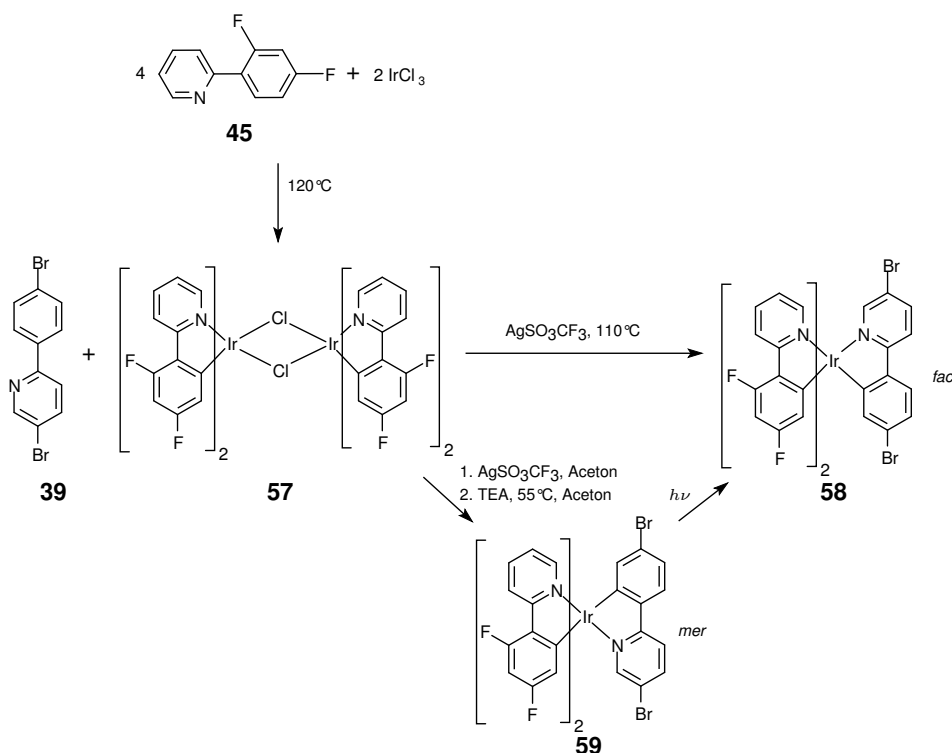


Abbildung 6.15.: Synthesewege zur Darstellung des *fac*-Ir(dfppy)₂(dbrppy)-Komplexes **58** mittels direkter thermischer Route und photochemischer Route über den *mer*-Ir(dfppy)₂(dbrppy)-Komplex **59**.

Teilen Toluol und einem Teil Hexan versetzt. Nachdem das Methylenchlorid destillativ entfernt worden war, wurde der Komplex durch Stehen im Eisschrank über Nacht zur Kristallisation gebracht. Das Protonen-NMR-Spektrum und ein ESI-Massenspektrum belegen den Erfolg.

Der so erhaltene μ -Chloro-Precursorkomplex **57** wurde analog der in Abschnitt 6.1.5 beschriebenen Vorgehensweise durch Erhitzen mit zwei Äquivalenten Silbertriflat und sechs Äquivalenten 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** in entgasstem Ethoxyethanol bei 110 °C über Nacht umgesetzt. Wie in der Literatur¹²⁰ beschrieben, wurde die Reaktionsmischung zuerst mit zweimolarer Salzsäure ausgeschüttelt und anschließend das Produkt mit Methylenchlorid aus der Reaktionsmischung und der Waschsäure extrahiert. Nach Entfernen des Extraktionsmittels wurde das Rohprodukt an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluent säulenchromatographisch aufgereinigt und der Komplex Ir(dfppy)₂(dbrppy) **58** als zitronengelbes Pulver erhalten.

Zur Charakterisierung wurde der Komplex **58** sowohl massenspektrometrisch mittels LDI-TOF-Massenspektroskopie als auch mit 1D und 2D ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-

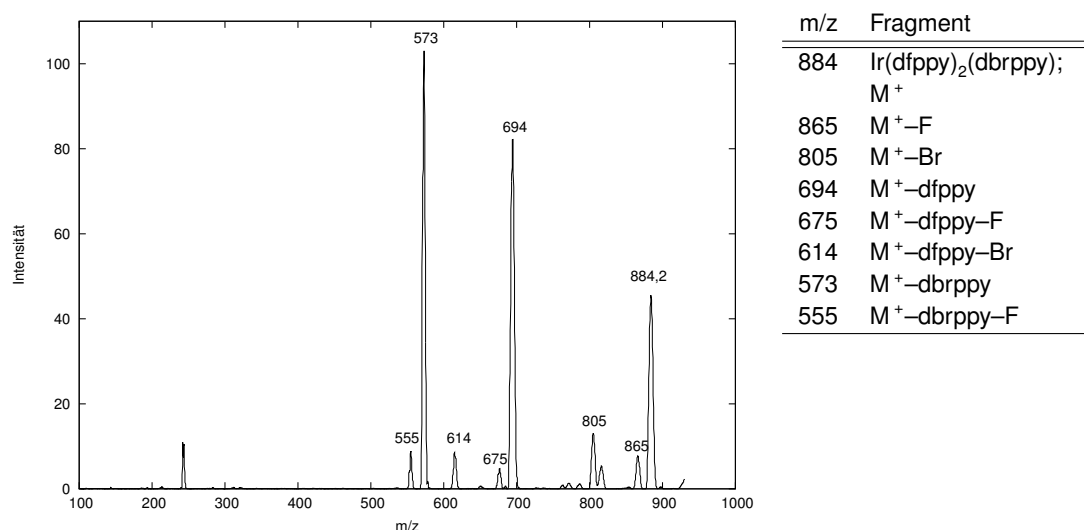


Abbildung 6.16.: LDI-TOF des Komplexes *fac*-Ir(dfppy)₂(dbrppy) 58. Die Hauptfragmente stammen vom Molpeak und Fragmenten, bei denen ein Ligand abgespalten wird. Bei Fragmenten geringerer Intensität sind Fluor- oder Bromatome abgespalten.

NMR-Spektroskopie untersucht. Als Lösemittel für die NMR-Untersuchungen wurde auch hier *d*₆-Aceton verwendet.

Das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum (Abbildung 6.16) zeigt den Molmassenpeak des Komplexes bei 884 m/z. Die weiteren Signale lassen sich abgespaltenen Liganden, Brom- und Fluoratomen zuordnen (genaue Zuordnung in der Tabelle neben dem Spektrum).

Im – nicht abgebildeten – ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigen sich vier Signale gleicher Intensität in erwartungsgemäß zwei Gruppen, was durch die Asymmetrie des Komplexes verursacht wird. Die beiden Triplets bei –111,3 und –111,5 ppm lassen sich hierbei den Fluoratomen in 6-Position des Phenylringes zuordnen, bei dem Multipllett von –110,4 bis –110,6 ppm den beiden Fluoratomen in 4-Position.

Mittels eines ROESY-NMR-Spektrums können Wechselwirkungen von Protonen eines Liganden zu Protonen der benachbarten Liganden detektiert werden (Abbildung 6.17). Durch die oktaedrische Geometrie bedingt, treten hierbei Wechselwirkungen zwischen den Protonen in 3-Position der Phenylringe und den Protonen in 6-Position der Pyridylringe auf, welche sich im 2D-Spektrum als Kreuzsignale zeigen. Zu sehen sind hierbei Kopplungen zwischen den Signalen bei 6,1 und 6,72 ppm, die jeweils den Protonen in 3-Position der Phenylringe der Liganden zugewiesen werden können. Etwas schwieriger zu erkennen sind die Kopplungssignale der Protonenresonanzen bei 7,51, 7,62 und 7,74 ppm, da die Kreuzsignale nahe an den Hauptresonanzen (Diagonale) liegen. Diese Methode belegt

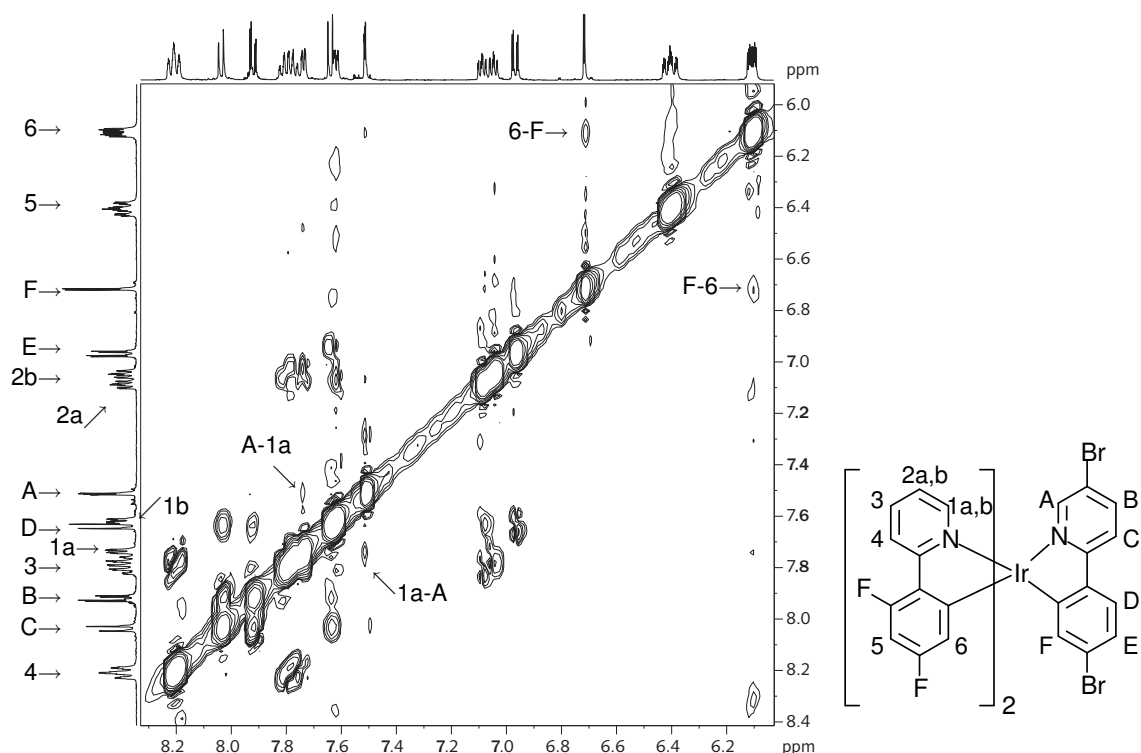


Abbildung 6.17.: ROESY-NMR-Spektrum des Komplexes *fac*-Ir(dfppy)₂(dbrppy) 58 inklusive Signalzuordnung. Die Kreuzsignale die auf Interligandkopplungen zurückzuführen sind, sind entsprechend markiert.

die *faciale* Struktur des mit diesem Verfahren synthetisierten Ir(dfppy)₂(dbrppy)-Komplexes 58.

Die Darstellung über eine photoinitierte Umlagerung des Komplexes Ir(dfppy)₂(dbrppy) 58 orientiert sich an der Synthesestrategie von MORTON *et al.* zur Herstellung heteroleptisch koordinierter Iridium-(III)-Komplexe.¹²² Bei triscyclometallierten Iridiumkomplexen ist ein Ligandaustausch bereits ab Temperaturen von ca. 100°C möglich, wobei der Anteil solcher Austauschprodukte unter diesen Bedingungen bis zu zehn Prozent betragen kann. Um die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zu vermeiden, geht die im folgenden beschriebene Route von der Synthese eines *meridionalen* Ir(dfppy)₂(dbrppy)-Komplexes aus, welcher anschließend *photoinitiert* zum stabileren *facialen* Isomer umgelagert wird.

Wie auch bei der thermischen Darstellung des Ir(dfppy)₂(dbrppy)-Komplexes 58 wurde zunächst der μ -Chloroprecursorkomplex Ir₂(dfppy)₄Cl₂ 57 aus 2-(2,4-

Difluorphenyl)-pyridin **45** und Iridium-(III)-chlorid-Hydrat in einem 2-Ethoxyethanol/Wassergemisch unter Rückfluss dargestellt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Ethanol und Wasser und Umkristallisieren aus Toluol/Hexan wurde der so erhaltene Precursor mit zwei Äquivalenten Silbertriflat in Aceton umgesetzt. Nach kurzem Refluxieren wurde das entstandene Silberchlorid abfiltriert und das Filtrat mit 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** und Triethylamin als Base versetzt. Nach Erhitzen auf Rückfluss über Nacht wurde das Lösemittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der erhaltene, grün lumineszierende Feststoff stellte sich als sehr empfindlich gegenüber nicht entgasten Lösemitteln heraus, in denen er innerhalb kurzer Zeit unter Dunkelfärbung zerfällt. Da eine säulenchromatographische Aufarbeitung aus diesen Gründen nur schwer möglich war, wurde darauf verzichtet. Das Rohprodukt wurde einer LDI-TOF-massenspektrometrischen Analyse unterzogen. Es tritt der Peak des $\text{Ir}(\text{dfppy})_2^+$ -Fragmentes bei 572 m/z auf, jedoch ist kein Molmassenpeak bei 884 m/z vorhanden. Dies kann durch die Instabilität des Komplexes **59** bedingt sein. Als qualitativer »Nachweis« der Existenz eines Tris-phenylpyridin-iridium-Komplexes kann das Vorhandensein einer grünen Lumineszenz gewertet werden, welche bei den μ -Chloroprecursorkomplexen bei Raumtemperatur nicht auftritt. Aufgrund der im Vergleich zum thermisch hergestellten Produkt hohen Empfindlichkeit der Substanz und der niedrigen Temperatur während der Synthese kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um den meridionalen Komplex handelt.

Der Komplex wurde zur photochemischen Umlagerung in entgastem Acetonitril gelöst, mit einer Quecksilberdampflampe 15 Minuten lang bestrahlt und anschließend das Lösemittel entfernt. Eine säulenchromatographische Aufreinigung des grün lumineszierenden Produktes war wegen dessen Instabilität nicht möglich. Aus diesem Grund wurde das Produkt mit entgastem Aceton gewaschen.

Auf eine NMR-Analyse musste wegen der Empfindlichkeit des so isolierten Produktes verzichtet werden. In der massenspektroskopischen Analyse mittels LDI-TOF des Produktes zeigte sich kein Unterschied zum Massenspektrum des ursprünglichen *mer*-Komplexes, bei dessen Spektrum ebenfalls kein Peak bei 884 m/z zu detektieren war. Das einzige Signal bei 572 m/z kann hierbei der Struktur $\text{Ir}(\text{dfppy})_2^+$ zugeordnet werden. Die Unterschiede im Massenspektrum und die hohe Empfindlichkeit des photochemisch erhaltenen Komplexes verglichen mit dem Produkt der thermischen Route lassen die Schluss zu, dass die *photochemische* Syntheseroute zum *fac*- $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ -Komplex **58** nicht möglich ist.

Das Endprodukt und der als Vorstufe zur photochemischen Synthese benötigte *mer*- $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ -Komplex wurden wegen der oben beschriebenen Empfindlichkeit nicht als Comonomer eingesetzt. Es musste davon ausgegangen werden, dass dieser unter den Reaktionsbedingungen der Polymerisation, der Aufarbeitung der Polymere oder spätestens bei deren Verarbeitung zerfallen würden.

6.1.7. *fac*-Ir(MeOppy)₂(dbrppy)

Elektronenschiebende Gruppen in Position fünf des Phenylringes der Liganden üben bei Iridiumkomplexen eine bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums verglichen mit unsubstituierten Liganden aus. Der Ir(MeOppy)₂(dbrppy)-Komplex **61** sollte deshalb eine rötliche Emissionsfarbe besitzen, da das Methoxyphenylpyridin **46** den geringsten HOMO-LUMO-Abstand der Liganden im Komplex besitzt und somit die spektralen Eigenschaften dominieren sollte.¹¹⁷

Nachdem sich die *thermische Syntheseroute* bei der Darstellung von *fac*-Ir(ppy)₂(dbrppy) **37** und *fac*-Ir(dfppy)₂(dbrppy) **58** als erfolgreich – und auch als der einzig mögliche Weg – herausgestellt hatte, wurde diese auch zur Darstellung des Ir(MeOppy)₂(dbrppy)-Komplexes **61** übernommen (Syntheschema siehe Abbildung 6.18).

Die Herstellung des Tetrakis-(2-(5-methoxyphenyl)-pyridin)(μ-dichloro)-diiridium-Komplexes **60** aus 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin **46** (Synthese siehe Abschnitt 6.1.3) und Iridium(III)-chlorid-Hydrat in einem entgasten 2-Ethoxyethanol/Wasser-Gemisch nach NONOYAMA^{104,105} gelang in Ausbeuten um 60%. Die Farbe der Suspension nahm dabei eine rote Farbe an. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Ethanol und Aceton gewaschen und aus einem Toluol/Hexan-Gemisch bei –20°C auskristallisiert.

Zur Charakterisierung wurde das Produkt **60** mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (Abbildung 6.19, Seite 80), sowie der ESI-Massenspektrometrie untersucht (Abbildung 6.20, Seite 81). Hierbei zeigten sich im Massenspektrum Signale bei 561,2 und 376,1 m/z, die den Fragmenten Ir(MeOppy)₂⁺ und Ir(MeOppy)⁺ zugeordnet werden konnten. Das Gelingen der Synthese konnte weiterhin durch Protonen- sowie Kohlenstoffkernresonanzspektren belegt werden (Abbildung 6.19). So zeigen sich im ¹³C-NMR-Spektrum elf Signale im Aromatenbereich, wovon sieben von tertiären Kohlenstoffen erzeugt werden. Im Protonenspektrum sind sieben Resonanzen zu erkennen, welche von insgesamt sieben Protonen stammen. Deutlich erkennbar ist hierbei der Wegfall eines Protons am Phenylring und die damit verbundene Multiplizitätsveränderung der Signale der benachbarten Protonen verglichen mit dem freien Ligand 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin **46**. Ebenfalls deutlich ist die Verschiebung des Protons vier im Pyridinring von 7,61 ppm (freier Ligand) auf 9,16 ppm (Komplex).

Die Vorgehensweise bei der Herstellung der Komplexe Ir(ppy)₂(dbrppy) **37** und Ir(dfppy)₂(dbrppy) **58** lieferte die Zielverbindungen in Ausbeuten von lediglich 20%. Um den gewünschten Zielkomplex *fac*-Ir(MeOppy)₂(dbrppy) **61** in besseren Ausbeuten zu erhalten, wurde die Synthesemethode verändert. Hierbei wurde der (MeOppy)₄-μ-Chloro-Precursorkomplex **60** mit zwei Äquivalenten Silbertriflat in entgastem 2-Ethoxyethanol bei 110°C umgesetzt und das entstehende Silberchlorid abfiltriert. Mit diesem Vorgehen sollten die notwendigen Äquivalente des

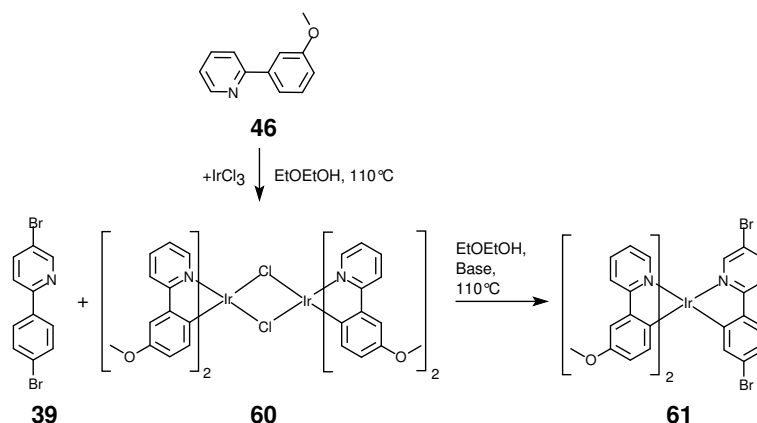


Abbildung 6.18.: Geplante Syntheseroute zur Darstellung des Komplexes *fac*-Bis-(2-(5-Methoxyphenyl)-pyridin- C^2, N')(2-(4-bromophenyl)-5-bromopyridin- C^2, N')iridium (*fac*-Ir(MeOppy) $_2$ (dbrppy)) **61** über den Tetrakis-(2-(5-methoxyphenyl)-pyridin)-dichloro-diiridium-komplex **60**.

Bausteins 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** verringert werden. Zum Filtrat wurden 2,5 Äquivalente 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** hinzugesetzt, entgast und anschließend auf 110°C erhitzt. Bei 95°C wurde Diisopropyl-Ethylamin (Hünigbase) als nichtkoordinierende Base zugesetzt, um das Deprotonieren des Phenylringes zu erleichtern, worauf sich innerhalb kurzer Zeit ein Niederschlag bildete. Zur Komplettierung der Reaktion wurde noch weitere zwölf Stunden bei dieser Temperatur erhitzt, nach Abkühlen der orange Feststoff abfiltriert und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Das Produkt ließ sich nicht, wie erhofft, säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform oder Methylenchlorid als Eluent aufreinigen, da es irreversibel auf der Säule retardiert wurde, was auf eine Zersetzung des Produktes beim Kontakt mit dem Kieselgel schließen lässt. Sowohl das Rohprodukt als auch einzelne Spots auf einer mittels Dünnschichtchromatographie aufgetrennten Probe zeigten unter Normalbedingungen keinerlei Anzeichen von Lumineszenz. Zur Kontrolle, ob überhaupt gewünschtes Produkt entstanden war, wurde vom Rohprodukt ein ESI-Massenspektrum aufgenommen (Abbildung 6.21 zeigt das aufgereinigte Produkt). Das Spektrum zeigte den Molmassenpeak und das erwartete Fragmentierungsmuster des Ir(MeOppy) $_2$ (dbrppy)-Komplexes. Da, wie bereits erwähnt, eine säulenchromatographische Aufreinigung nicht möglich war, wurde versucht, das Rohprodukt durch Umkristallisation zu reinigen. Die Substanz wurde in Methylenchlorid gelöst, mit Toluol/Hexan versetzt und das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt kristallisierte bei -20°C über Nacht als orangefarbenes Pulver aus.

Die massenspektrometrische Analyse (ESI) ergab das Spektrum in Abbildung

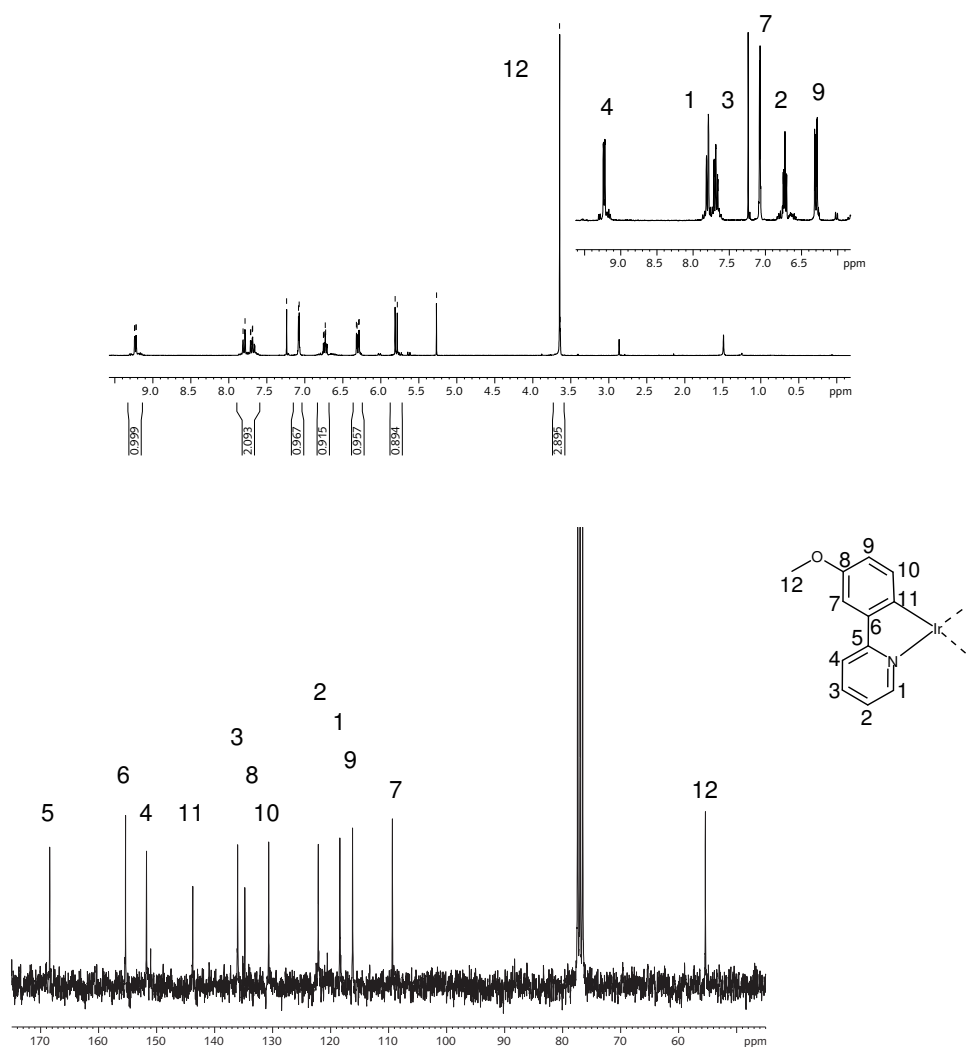


Abbildung 6.19.: ^1H - (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) des binuklearen Tetrakis-(2-(5-methoxyphenyl)-pyridin- $\text{C}^2, \text{N}')$ -dichloro-diiridium-Komplexes **60**.

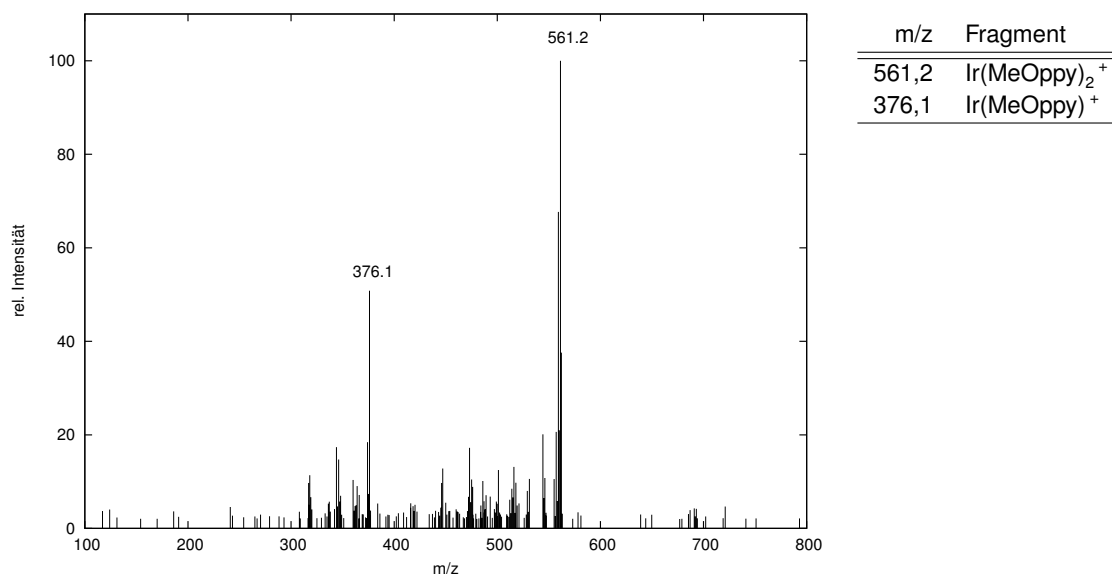


Abbildung 6.20.: ESI-Massenspektrum des Komplex Tetrakis-(2-(5-methoxyphenyl)-pyridin- C^2, N')-dichloro-diiridium **60**. Es treten keine Fragmente des dinuklearen Komplexes auf.

6.21. Die Fragmente oberhalb von 750 m/z lassen sich der Zielverbindung und entsprechenden Fragmenten mit abgespaltenen Bromatomen und Methylgruppen der Liganden zuordnen (siehe Tabelle in Abbildung 6.21). Unterhalb von 700 m/z können die Signale Fragmenten mit zwei Liganden zugewiesen werden. Aus dem Massenspektrum kann geschlossen werden, dass im Wesentlichen das gewünschte Produkt vorliegt. Im Gegensatz hierzu zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum, dass das Produkt stark verunreinigt war. Im Bereich von 4,0–2,5 ppm finden sich mehrere Singuletts ähnlicher Intensität, welche von der Methoxygruppe des Zielkomplexes **61** verursacht werden könnten. Auch im Aromatenbereich sind Signale zu erkennen, die vom Zielprodukt **61** stammen können, jedoch ist eine genaue Auswertung aufgrund der starken Verunreinigungen nicht möglich.

Insgesamt erweist sich das Produkt **61** als deutlich empfindlicher gegenüber äußeren Einwirkungen als die anderen in dieser Arbeit synthetisierten phenylpyridinbasierenden Iridiumkomplexe. So zersetzt sich der $\text{Ir}(\text{MeOppy})_2(\text{dbrppy})$ -Komplex **61** als Feststoff bei Kontakt mit Luft in wenigen Tagen, wobei die rote Farbe in einen bronzemetallischen Glanz übergeht. In nichtentgasten Lösemiteln ist der Komplex völlig instabil und zersetzt sich praktisch sofort. Eine weitere säulenchromatographische Aufreinigung, z. B. mit verschiedenen stationären Phasen (z. B. Aluminiumoxid), ist somit praktisch undurchführbar.

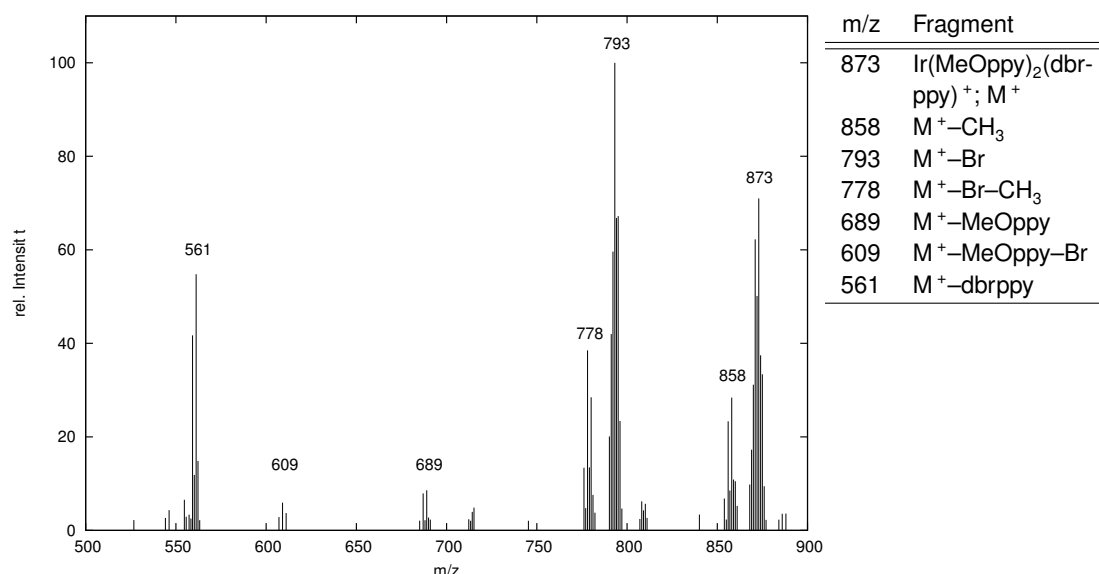


Abbildung 6.21.: ESI-Massenspektrum des aufgereinigten $\text{Ir}(\text{MeOppy})_2(\text{dbrppy})$ -Komplexes **61**.

Es zeigte sich weiterhin, dass das Rohprodukt bei Anregung mit einer UV-Lampe (ca. 360 nm) keinerlei Lumineszenz zeigte; im Gegensatz zu den vorher synthetisierten Komplexen $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** und $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58**. Desweiteren konnte wegen der Instabilität des Komplexes $\text{Ir}(\text{MeOppy})_2(\text{dbrppy})$ **61** nicht davon ausgegangen werden, dass dieser die weiteren geplanten Reaktionen unzersetzt überstehen würde. Aus diesem Grund wurde von weiteren Darstellungsversuchen abgesehen und die Synthese der Verbindung **61** eingestellt.

6.1.8. *fac*- $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$

Inspiziert durch die Arbeiten von THOMPSON und MORTON, welche 1-Phenylpyrazolderivate als Liganden für lumineszierende cyclometallierte Iridiumkomplexe einsetzten,^{120,122} kam die Idee auf, die in dieser Arbeit vorgestellte Route auch zur Synthese 1-phenylpyrazolhaltiger Monomerkomplexe anzuwenden. Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf dem Einfluss des Pyrazolringes einerseits auf die Synthese sowie andererseits auf das Emissionsverhalten im Monomerkomplex und im Polymer.

Die geplante Syntheseroute (Abbildung 6.22 Route A) sah vor, analog der Phenylpyridin-haltigen Iridiumkomplexe in einem ersten Schritt den μ -chloroverbrückten Tetrakis-(1-phenylpyrazol- C^2, N')-dichloro-diiridium-Komplex **64** herzustellen, um diesen dann in einem zweiten Reaktionsschritt mit 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** zum gewünschten Monomerkomplex *fac*- $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ **62** umzusetzen.

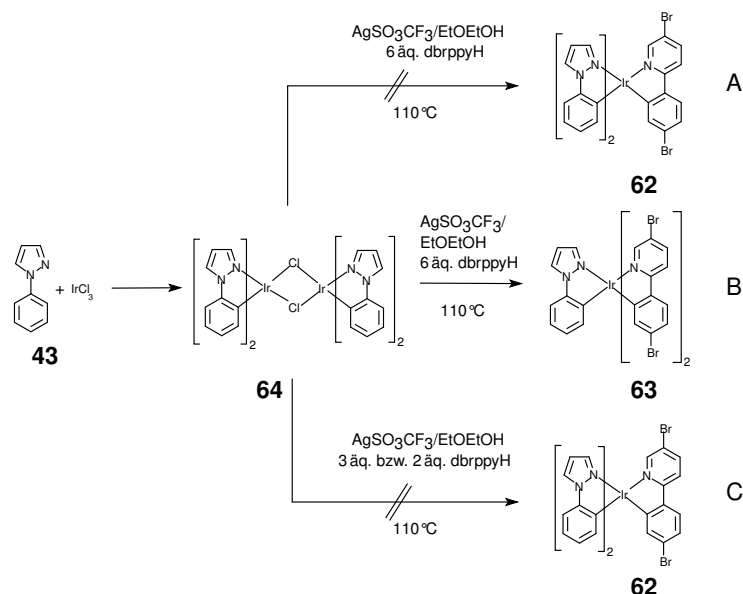


Abbildung 6.22.: Synthese von *fac*-Bis-(1-phenylpyrazol- C^2, N')(2-(4-bromophenyl)-5-bromopyridin- C^2, N')iridium **62**. Die geplante Reaktionssequenz führte nicht zum gewünschten Produkt $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ **62** (Route A), sondern durch Austausch eines Phenylpyrazolliganden durch ein Dibromphenylpyridin **39** zum $\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})_2$ **63** (Route B).

Die Darstellung des μ -chloroverbrückten Precursorkomplexes Tetrakis-(1-phenylpyrazol- C^2, N')(μ -dichloro)-diiridium **64** erfolgte analog den vorher vorgestellten Routen zu den μ -Chloro-Precursorkomplexen **17**, **57** und **60** aus kommerziell erhältlichem 1-Phenylpyrazol **43** und Iridiumtrichlorid-Hydraten (Mono- oder Trihydrat) in einem Ethoxyethanol/Wasser-Gemisch bei 120°C . Im Gegensatz zu den gelben phenylpyridinbasierten μ -Chlorokomplexen änderte sich die Farbe der Suspension in diesem Fall nach weiss, was auf die höhere Elektronendichte der Pyrazolringe im Vergleich zu den Pyridinen zurückzuführen ist. Der Feststoff wurde abgesaugt und mit Aceton und Ethanol gewaschen. Der Filterkuchen wurde in Methylenchlorid gelöst, wobei das Produkt eine wesentlich bessere Löslichkeit aufweist als die analogen Phenylpyridinderivate. Nach Zugabe eines Toluol/Hexan-Gemisches und Entfernen des Methylenchlorids wurde das Produkt bei -20°C im Eisschrank zur Kristallisation gebracht. Der Komplex Tetrakis-(1-phenylpyrazol- C^2, N')(μ -dichloro)-diiridium **64** konnte in einer Ausbeute von 62% erhalten werden.

Das Auftreten von sieben Resonanzen im Protonenspektrum und die beiden Fragmentsignale bei $849,4 \text{ m/z}$ ($\text{Ir}_2\text{Cl}(\text{ppz})_3^+$) und 479 m/z ($\text{Ir}(\text{ppz})_2^+$) im Massenspektrum belegen, dass es sich bei dem Produkt um den Tetrakis-(1-phenylpyra-

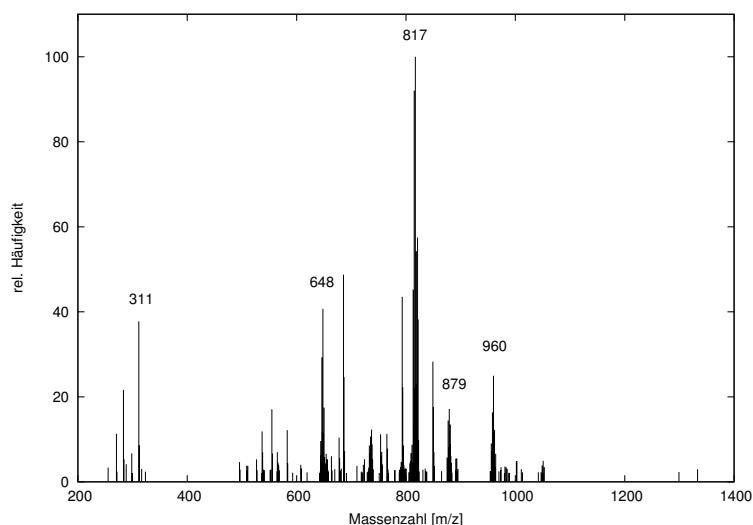


Abbildung 6.23.: ESI-Massenspektrum des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})_2$. Die Fragmente bei 960 m/z ($\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})_2^+$), 817 m/z ($\text{Ir}(\text{dbrppy})_2^+$) und 648 m/z ($\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})^+$) sowie das Fehlen der Massen von 791 m/z ($\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})^+$) und 633 m/z ($\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})^+$) zeigen den eigentlichen Verlauf der Synthese.

zol- C^2, N')(μ -dichloro)-diiridium-Komplex **64** handelt.

Analog zu den Syntheseverfahren zur Darstellung der phenylpyridinbasierenden μ -Chlorokomplexe wurde 1-Phenylpyrazol- μ -Chlorokomplex **64** mit sechs Äquivalenten 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** und zwei Äquivalenten Silbertriflat in entgastem 2-Ethoxyethanol bei 110°C umgesetzt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abgesaugt und mit Hexan, Ether, Aceton und Wasser gewaschen und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluent aufgereinigt.

Unerwarteterweise sind im ^1H -NMR-Spektrum lediglich 19 Protonen zu erkennen, jedoch wären bei der Struktur des $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ -Komplexes **62** 20 Protonen zu erwarten gewesen. Aus diesem Grund wurde der Komplex durch ein- und mehrdimensionale NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektroskopie eingehend untersucht. Im Massenspektrum in Abbildung 6.23 zeigte sich durch das völlige Fehlen der erwarteten Fragmente bei 791 m/z ($\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})^+$) und 479 m/z ($\text{Ir}(\text{ppz})_2^+$), dass es sich bei dem Komplex nicht um den anvisierten Komplex $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ **62** handeln konnte. Signale bei den Massen 960 m/z $\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})_2^+$ sowie die Fragmentensignale 817 m/z $\text{Ir}(\text{dbrppy})_2^+$ und 648 m/z $\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})^+$ lassen den Schluss zu, dass durch den Austausch eines Phenylpyrazol-liganden durch einen überschüssigen Dibromphenylpyridinliganden der Komplex

$\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})_2$ **63** gebildet wurde (Abbildung 6.22 Route B).

Ein detaillierter Strukturnachweis des Komplexes wurde durch die Kombination von TOCSY, COSY- und ROESY-Korrelationsspektren erreicht. Im eindimensionalen ^1H -NMR-Spektrum sind 19 Protonen zu sehen, was mit der Anzahl der Protonen im $\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})_2$ -Komplex übereinstimmt. Die genaue Zuordnung der Resonanzen ist in Abbildung 6.24 auf Seite 86 gezeigt. Die *faciale* Struktur des Komplexes belegt sich durch die Kreuzsignale zwischen den Signalen bei 7,77, 7,57 und 7,15 ppm (Pyridine und Pyrazole). Ein HMBC- ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektrum liefert in diesem Fall – wie auch beim $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** (Abschnitt 6.1.6) – wegen der kurzen Relaxationszeit besonders im anionischen Phenylring keine exakt interpretierbaren Signale und dient nur zur Bestätigung der Zuordnung – über das HSQC-Korrelationsspektrum – der mehrdimensionalen Protonenspektren.

Um dennoch den gewünschten Komplex $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ **62** zu erhalten, mussten die Reaktionsparameter so abgeändert werden, dass ein Ligandaustausch eines 1-Phenylpyrazols durch ein Dibromphenylpyridin nicht stattfinden kann. Ein Absenken der Temperatur kam jedoch hierbei nicht in Frage, da die Umlagerung von *meridionalen* zum *facialen* Komplex erst bei Temperaturen größer 90°C stattfindet. Die einzige Möglichkeit, einen Austausch der Liganden zu unterbinden, besteht darin, die Äquivalente an Phenylpyridin zu verringern, da während der Reaktion wahrscheinlich zunächst primär die Koordinationsstellen besetzt werden, welche vorher durch die Chloroliganden belegt wurden¹. Der Ligandaustausch von 1-Phenylpyrazol gegen 2-Phenylpyridin findet erst in einem zweiten Schritt statt.

Entsprechend diesem Modell wurde die Reaktion von Tetrakis-(1-phenylpyrazol- C^2, N')-dichloro-diiridium mit drei anstelle der sechs Äquivalente 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** in Ethoxyethanol bei 110°C durchgeführt. Das Rohprodukt wurde analog dem ersten Versuch aufgearbeitet. Das isolierte Produkt bestand jedoch ebenfalls ausschließlich aus dem $\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})_2$ -Komplex **63**. Die favorisierte Substanz $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ **62** konnte auch bei diesem Experiment weder NMR- noch massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Um stark bevorzugten Ligandaustausch durch überschüssiges Dibromphenylpyridin **39** zu verhindern, wurden in einem weiteren Versuch nur die minimal benötigte Menge von zwei Äquivalenten Dibromphenylpyridin **39** unter ansonsten identischen Bedingungen (2 Äquivalente Silbertriflat, 110°C , Ethoxyethanol) eingesetzt. Durch Erkenntnisse, welche aus den parallel durchgeführten Synthesen zur Darstellung von *fac*- $\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dbrppy})$ **67** (Beschreibung der Versu-

¹Im Falle einer Umlagerung wäre die Darstellung rein *meridionaler* Iridiumkomplexe nicht möglich.^{120,121} Desweiteren sprechen die *transständigen* Stickstoffe des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ und ähnlicher Systeme^{123,135} für diesen Mechanismus.

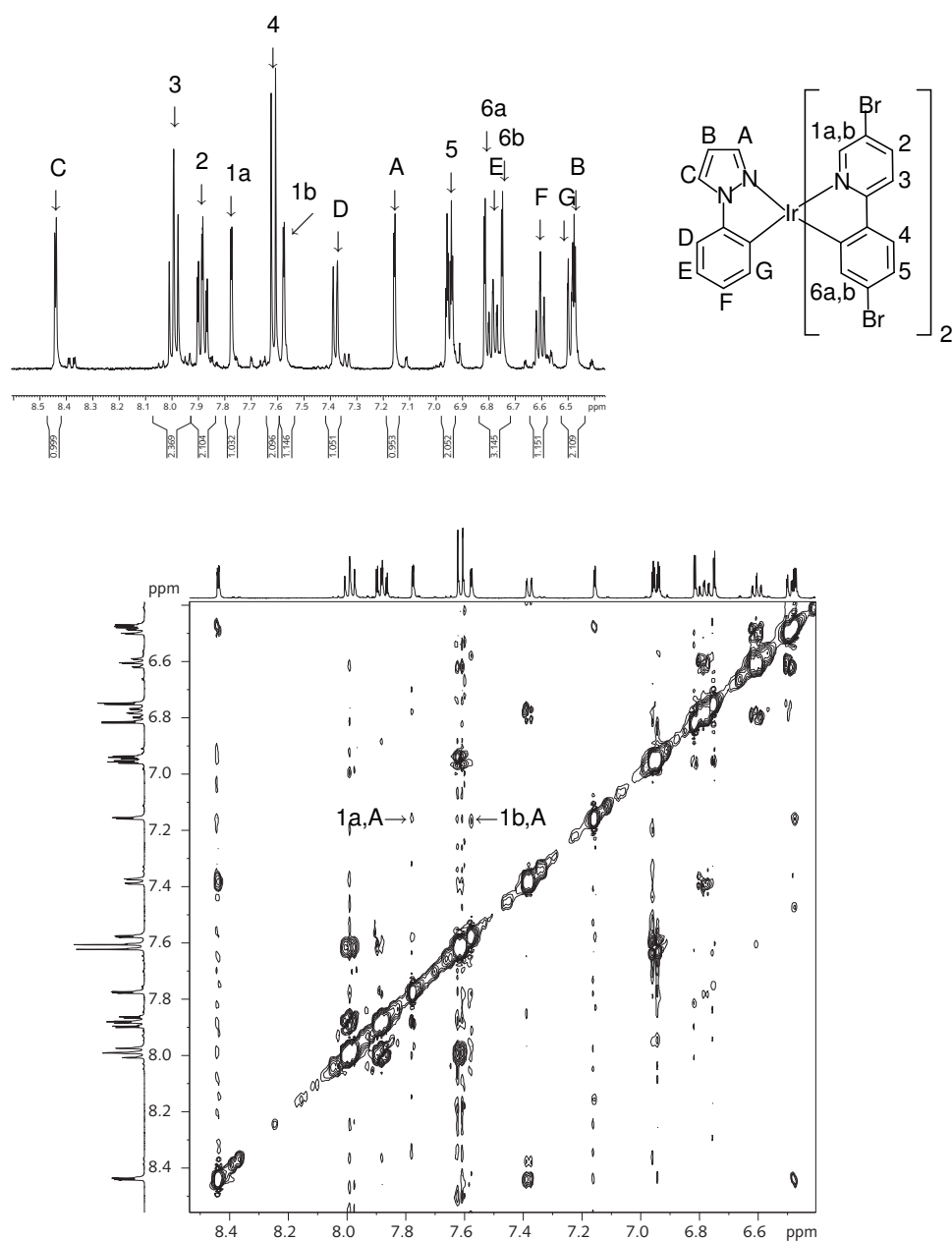


Abbildung 6.24.: ^1H -NMR (oben) und ROESY-Korrelationsspektrum (unten) des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppz})(\text{dbrppy})_2$ inklusive Signalzuordnung. Die Interligandkopplungssignale sind im 2D-Spektrum hervorgehoben.

che siehe Abschnitt 6.1.9) gewonnen wurden, lag die Vermutung nahe, dass der $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ -Komplex **62** empfindlich gegenüber Kieselgel ist und von diesem zersetzt wird. Das Rohprodukt wurde deshalb diesmal nur abgesaugt, mit Hexan, Ether und Aceton gewaschen, in Methylenchlorid gelöst und mit einem Hexan/Toluol-Gemisch versetzt. Das Methylenchlorid wurde destillativ entfernt und das Produkt im Eisschrank bei -20°C auskristallisiert. Es konnte allerdings wiederum nur eine dunkle, nichtkristalline Substanz isoliert werden, die im ^1H -NMR-Spektrum kein definiertes Produkt erkennen lässt. Da sich eine säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel verbot, wurden keine weiteren Versuche zur Aufarbeitung und Darstellung des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ **62** unternommen. Weiterhin konnte wegen der Labilität des Komplexes davon ausgegangen werden, dass unter den Reaktionsbedingungen der Polymerisationsreaktionen nach SUZUKI bzw. YAMAMOTO, unter denen starke Liganden wie 2,2'-Bipyridin und Triarylphosphine frei in Lösung vorkommen, Austauschreaktionen stattfinden würden.

Insgesamt erweist sich die erarbeitete Methode, μ -Chlorokomplexe mit Silbertriflat und dem »Ankerliganden« **39** in die entsprechenden Monomerkomplexe zu überführen, als nicht auf die Synthese des $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ -Komplexes **62** anwendbar. Der Grund liegt im unerwarteten Ligandaustausch eines Phenylpyrazolliganden gegen einen 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39**, welcher vermutlich durch die elektronenreichen Pyrazolringe erst ermöglicht wird.

6.1.9. *fac*- $\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dbrppy})$

Parallel zu den in Abschnitt 6.1.8 beschriebenen Syntheseversuchen zur Darstellung von $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbrppy})$ wurden Anstrengungen unternommen, den strukturverwandten Komplex *fac*-Bis-(1-(2,6-difluorphenyl)-pyrazol- C^2, N')(2-(4-bromphenyl)-5-brompyridin- C^2, N')iridium **67** herzustellen. Die gewonnenen Erkenntnisse aus der jeweiligen Synthese flossen dabei in die Darstellung des jeweils anderen Phenylpyrazol-Iridium-Komplexes mit ein.

In Abbildung 6.25 sind die geplanten Wege zur Herstellung der Substanz aufgeführt. Analog zu anderen Routen war der erste Schritt zunächst die Synthese eines $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{dfppz})_4$ -Komplexes **65**, welcher durch die Reaktion von zwei bis zweieinhalb Äquivalenten des vorher synthetisierten 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazols (Abschnitt 6.1.4) mit Iridium(III)-chlorid-Hydraten (Mono- oder Trihydrat) in einem entgasten 2-Ethoxyethanol-Wassergemisch unter Rückfluss hergestellt wurde. Das weiße Produkt wurde abgesaugt und mit Aceton und Hexan gewaschen, in Methylenchlorid gelöst und mit einem Hexan/Toluol-Gemisch versetzt. Nach Entfernen des Methylenchlorids wurde das Produkt über Nacht im Kühlschrank auskristallisiert. Der Erfolg zeigt sich im ESI-Massenspektrum sowohl im Kationen-

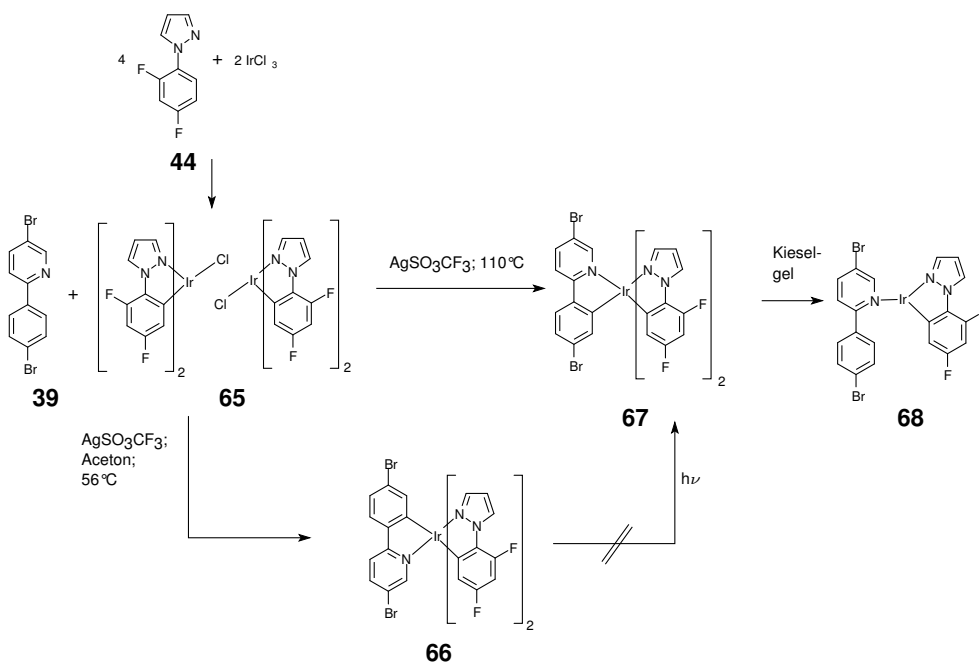


Abbildung 6.25.: Versuchte Synthesemethoden zur Darstellung des Komplexes $\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dbrppy})$ **67**. Anstelle des gewünschten Produktes **67** konnte der Komplex **68** in relativ guten Ausbeuten erhalten werden.

als auch im Anionenmodus, in denen jeweils die entsprechenden Fragmente nachgewiesen werden können, und desweiteren im Protonenkernresonanzspektrum.

Die nachfolgende Darstellung des $\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dbrppy})$ -Komplexes wurde identisch zu den anderen Synthesen von heteroleptisch triscyclometallierten Iridiumkomplexen durchgeführt. Der Tetrakis-(1-(2,6-difluorphenyl)-pyrazol-5-yl)-dichloro-iridium-Komplex **65** wurde hier jedoch durch die gewonnenen Erkenntnisse bei der Synthese des $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{dbppy})$ -Komplexes **62** von Anfang an nicht mit sechs, sondern nur mit drei Äquivalenten 2-(4-Bromphenyl)-5-bromopyridin **39** und zwei Äquivalenten Silbertriflat in 2-Ethoxyethanol umgesetzt. Hierdurch sollte ein möglicher Ligandaustausch eines 1-(2,6-Difluor)-phenylpyrazols **44** durch ein 2-(4-Bromphenyl)-5-bromopyridin **39** vermieden werden. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht erhitzt, wobei die Farbe während der Umsetzung von weiss nach grüngelb wechselte. Anschließend wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Ether, Hexan und Wasser gewaschen. Da der gelbe Feststoff an Kieselgel mit Methylenchlorid nicht zu eluieren war und weiterhin die Frage im Raum stand, was mit den Komplexen beim Kontakt mit dem Säulenmaterial passiert, wurden verschiedene Eluentmischungen ausprobiert. Aceton stellte sich hierbei als brauchbarer Eluent heraus, welcher den Komplex eluieren konnte. Während

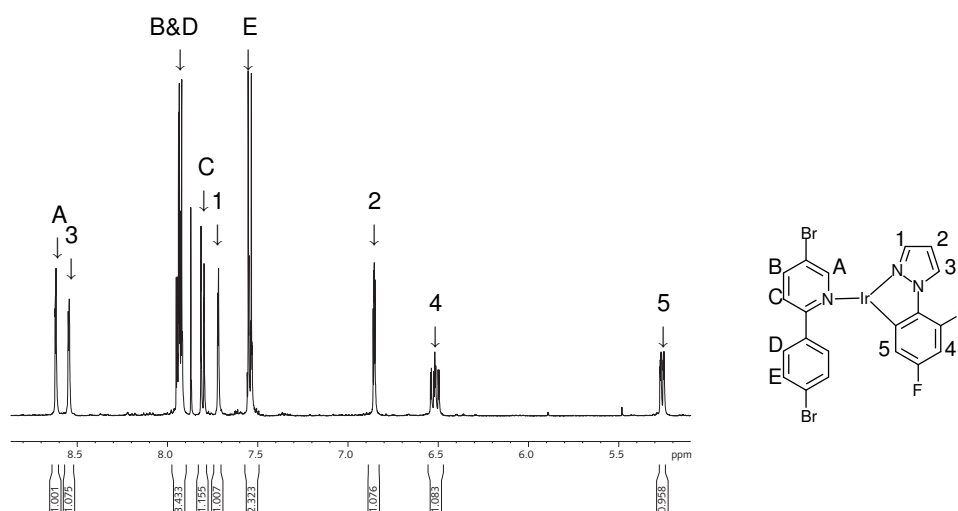


Abbildung 6.26.: 1D-NMR-Spektrum des Komplexes Ir(dbppy)(dfppz) **68** inklusive Zuordnung.

der chromatographischen Trennung lumineszierte die Komplexfraktion im UV-Licht grün. Im Gegensatz zu den phenylpyridinkoordinierten Komplexen leuchtete interessanterweise das gelbe Eluat nicht mehr im UV-Licht, sobald es die Säule verlassen hat. Nach Entfernen des Lösemittels verblieb als Rückstand eine gelbe, kristalline Substanz.

Die massenspektrometrische Analyse mittels ESI gestaltete sich schwierig. So treten Signale bei 864 und 551 m/z auf, die für die Bildung des gewünschten Komplexes Ir(dfppz)₂(dbppy) sprechen. Desweiteren treten starke Peaks bei 314, 233 und 154 m/z auf, die sich dem 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** (bzw. **39**-Br und **39**-2Br) zuordnen lassen und in dieser Intensität zuvor in keinem Massenspektrum der anderen Iridiumkomplexe vorgekommen waren. Im ¹H-NMR-Spektrum sind mit zwölf Protonen im Aromatenbereich für Verbindung **68** vier Wasserstoffe zu wenig vorhanden. Einen entscheidenden Hinweis auf die Anzahl der Difluorphenylpyrazolliganden liefern die beiden Protonen in Nachbarschaft der Fluoratome, die neben ihrer exponierten chemischen Verschiebung – 5,3 und 6,5 ppm – auch ein charakteristisches Aufspaltungsmuster durch die Asymmetrie des Komplexes besitzen sollten (vergl. hierzu Spektrum von Ir(dfppy)₂(dbrppy) **58**). Anstelle der entsprechenden Multipletts finden sich jedoch je ein klares Dublett (5,3 ppm) und ein Triplet (6,5 ppm). Das spricht stark dafür, dass im Komplex lediglich ein einziger 1-(2,6-Difluorphenyl)-pyrazol-Ligand vorhanden ist. Die restlichen Signale können durch mehrdimensionale NMR-Spektroskopie (COSY, TOCSY, HSQC, HMBC) dem Pyrazolring und dem Dibromphenylpyridinliganden zugewiesen werden. Diese Tatsache lässt für das ESI-Massenspektrum den Schluss zu, dass z.B. bei der Verdampfung der Probe ein Ligandaustausch von 2-(4-

Bromphenyl)-5-brompyridin durch 1-(2,6-Difluorphenyl)-pyrazol stattfindet und so das Signal bei 551 m/z am intensivsten auftritt. Dadurch könnten auch die unerwartet intensiven Fragmentensignale des 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin erklärt werden. Das Auftauchen des schwachen Signals bei 865 m/z, welches dem Molpeak der Zielsubstanz entspricht, könnte ebenfalls auf einen solchen Ligandaustausch zurückgeführt werden.

Aufgrund der vermutlichen Instabilität der gewünschten Zielverbindung **67**, welche durch alle getesteten Aufreinigungsmethoden zersetzt wird, wurden weitere Syntheseveruche zu ihrer Darstellung eingestellt. Es kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass unter den verhältnismässig drastischen Bedingungen der Polymerisation nach YAMAMOTO und SUZUKI bei den Komplexen wie **67** erst recht Ligandaustausch eintritt.

Aus den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Syntheseversuchen zur Darstellung heteroleptisch koordinierter Iridiumkomplexe können die nachfolgend beschriebenen Erkenntnisse abgeleitet werden. So zeigen diejenigen Komplexe die höchste Stabilität, bei denen die beiden Liganden ähnliche elektronische Verhältnisse besitzen. Dies ist bei den Liganden 2-Phenylpyridin **21**, 2-(4,6-Difluorphenyl)-pyridin **45** und 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** und den daraus hergestellten Iridiumkomplexen Ir(ppy)₂(dbrppy) **37** und Ir(dfppy)₂(dbrppy) **58** der Fall. Diese beiden konnten mittels der ausgearbeiteten Synthesestrategie als einzige sauber und unzersetzt isoliert werden. Im Unterschied hierzu stellten sich die Komplexe Ir(MeOppy)₂(dbrppy) **61**, Ir(ppz)₂(dbrppy) **62** und Ir(dfppz)₂(dbrppy) **67** mit elektronisch stark unterschiedlichen Liganden im Vergleich zu 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** als sehr instabil gegenüber Sauerstoff, protischen und polaren Lösemitteln heraus. Ein Grund hierfür könnten in diesen Ligandkonstellationen verstärkte *Cis/Trans-Effekte* sein, welche einen Ligandaustausch erleichtern bzw. erst ermöglichen. Es zeigt sich somit, dass die hier erarbeitete Strategie zur Darstellung heteroleptisch triscyclometallierter Iridiumkomplexe keine allgemein anwendbare Route darstellt, sondern ihr Gelingen von der Ligandkombination des Zielkomplexes abhängt.

6.2. Synthese iridiumkomplexhaltiger Polyfluorene nach Yamamoto

Die Homopolymerisation von Dihalogenarylen bzw. von Dihalogenfluorenen nach YAMAMOTO mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 2,2'-Bipyridin stellt die einfachste Methode zur Darstellung von Polyparaphenylenen und Polyfluorenen dar.⁸² Die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen heteroleptischen Iridiumkomplexe enthalten als Kupplungsgruppen jeweils zwei Bromsubstituenten in den Positionen fünf des Pyridinringes und Position vier des Phenylringes. Sie können somit einfach durch statistische Copolymerisation in den gewünschten Stoffmengenverhältnissen mit 2,7-Dibromfluorenen zum Zielpolymer umgesetzt werden. Durch die Inertheit der Iridiumkomplexe sollten diese die Reaktionsbedingungen während der YAMAMOTO-Kupplung ohne Ligandaustausch (z. B. mit dem zugesetzten 2,2'-Bipyridin) überstehen.

6.2.1. Darstellung des Fluorenmonomerbausteins

9,9-Disubstituierte Dibromfluorene stellen den zentralen Monomerbaustein aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polymere dar. Die gewählte Syntheseroute (Abbildung 6.27) zum Aufbau des in dieser Arbeit genutzten Fluorenmonomers nutzt die von WOO und INBASEKARAN (Dow-Chemical) entwickelte Synthese zur Darstellung 9,9-dialkylierter Fluorene.¹³⁶ Kommerziell erhältliches 2,7-Dibromfluoren **69** wurde in entgastem DMSO mit einem großen Überschuss an Natronlauge nacheinander zweimal deprotoniert und mit zwei Äquivalenten an 1-Brom-2-ethylhexan an Position neun zum 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren **36** dialkyliert. Nach Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser und MTBE wurde das Lösemittel entfernt und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Pentan als Eluent aufgereinigt. Das Produkt fiel als schwach grüngelbliches Öl an, welches neben dem dialkylierten Fluoren **36** in im NMR nicht nachweisbaren Mengen monoalkyliertes 2,7-Dibromfluoren **71** enthielt. Dieses kann in OLEDs zu Ketodefekten und zur bereits vorher erwähnten, ungewollten Grünemission führen.^{92–94,99,99} Das Entfernen der monoalkylierten Spezies **71** gelang nach einem von MEIJER erarbeiteten Verfahren durch Deprotonieren mit einem großen Überschuss an Kalium-*tert.*-butanolat in absolutem THF, wobei sich die Lösung orange färbte, und anschließender Filtration über trockenes, basisches Aluminiumoxid (Alox). Die gelbe Substanz verblieb hierbei auf der Säule. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt und in trockenem Hexan suspendiert. Nach Filtration zur Entfernung von nichtlöslichem Butanolat wurde das Lösemittel entfernt. Dieser Reinigungsschritt wurde so lange wiederholt, bis die Zugabe von *tert.*-Butanolat keine Färbung mehr verursachte, was im

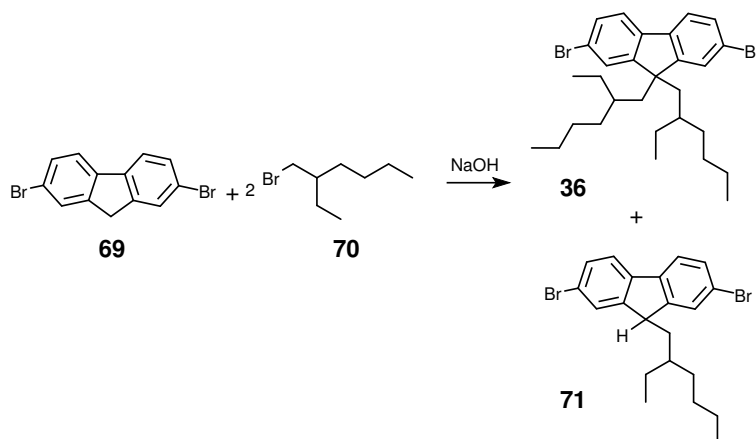


Abbildung 6.27.: Darstellung des Monomers 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren **36**. Als Nebenprodukt entstehendes monoalkyliertes Dibromfluoren **71**, muss durch einen gesonderten Aufarbeitungsschritt entfernt werden.

Allgemeinen nach dem zweiten Durchgang erreicht war.¹²⁵ Abschließend wurde das so erhaltene, farblose bis schwach gelbliche Öl in Ethanol gelöst und bei -20°C eine Woche lang auskristallisieren gelassen. Es konnte so das 9,9-Bis-(2-ethylhexyl)-2,7-dibromfluoren in sehr hoher Reinheit in einer Ausbeute von ca. 75% als wachsartiger, farbloser Feststoff erhalten werden. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen die Konstitution und somit das Gelingen der Synthese.

6.2.2. Herstellung reinen Polyfluorens und komplexhaltiger Polyfluorencopolymere

Die Synthese der iridiumkomplexhaltigen Polyfluorene erfolgte gemäß der Zielsetzung allgemein durch die Methode nach YAMAMOTO mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ⁸² und 2,2'-Bipyridin als Kupplungsreagenzien. Hierzu wurde das 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren **36** mit jeweils zwei, fünf und zehn Molprozent des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** zu den Polymeren **27**-(10%), **27**-(5%) und **27**-(2%) umgesetzt. Analog konnte durch Umsetzung des Fluorenmonomerbausteins **36** mit fünf Prozent des Monomerkomplexes $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** das Polymer **28**-(5%) erhalten werden. Für Vergleichsmessungen wurde das 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren **36** zum entsprechenden Homopolymer 2,7-Poly-9,9-di(2-ethylhexyl)fluorenylen **72** polymerisiert. Abbildung 6.28 skizziert die jeweils durchgeführten Synthesen.

Zunächst wurden $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 2,2'-Bipyridin und Cyclooctadien in einem DMF/Toluol-Gemisch zur Bildung des reaktiven Komplexes für 30 Minuten auf 80°C erhitzt und anschließend die Monomere in den jeweiligen Stoffmengenverhältnissen in

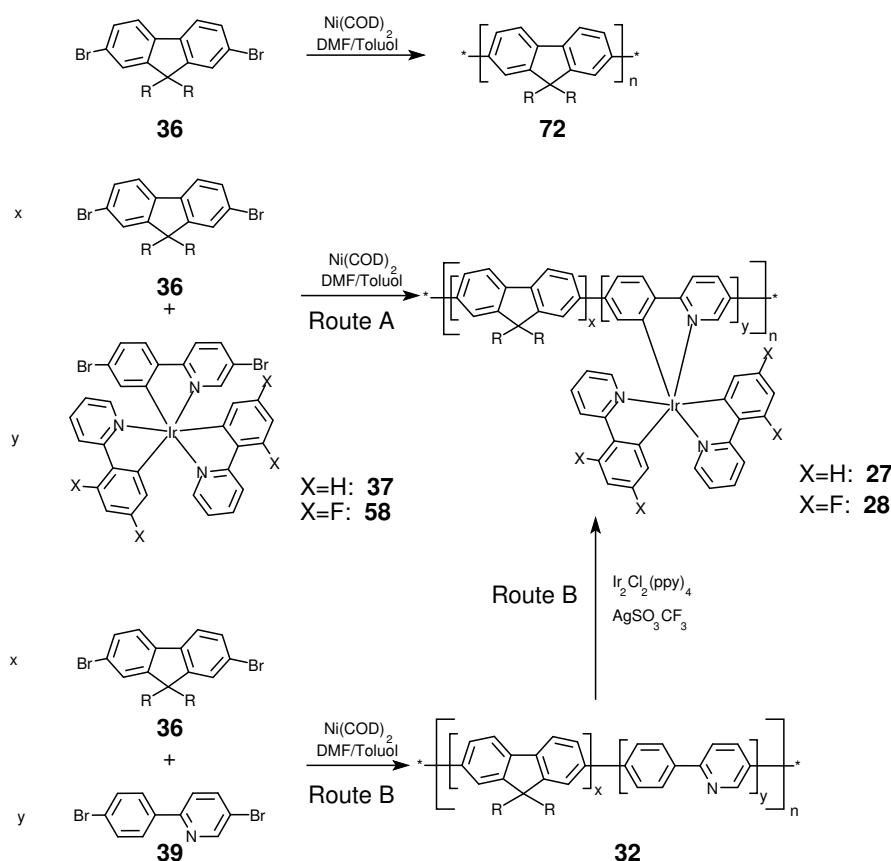


Abbildung 6.28.: Syntheserouten der Polymere **72**, **27**-(10%), **27**-(5%), **27**-(2%) und **28**-(5%). Route A: Direkte Synthese aus dem Fluorenmonomer **36** und den entsprechenden Monomerkomplexen **58** und **37**. Route B: Synthese eines Precursorpolymeren **32** mit nachfolgender Komplexierung.

abs. Toluol mittels Überführungschanüle zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde unter gutem Rühren eine Woche bei 80°C erhitztⁱⁱ. Durch Zugabe von Salzsäure wurde die Polymerisation abgebrochen, der Ansatz mit Methylenchloridⁱⁱⁱ verdünnt und mit Salzsäure gewaschen. Zur Entfernung von restlichem Nickel wurde die organische Phase mit einer gesättigten Na₄-EDTA-Lösung kräftig über Nacht gerührt. Die organische Phase wurde nach Waschen mit Wasser eingeeengt und der Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Filtrat wurde größtenteils von Lösemittel befreit und im zeh-

ⁱⁱUm endständiges Brom zu entfernen, können einen Tag vor Beendigung der Reaktion 0,1 Äquivalente entgastetes Brombenzol zugefügt werden. Man erhitzt noch einen Tag unter Rückfluss und arbeitet wie beschrieben auf.

ⁱⁱⁱChloroform, speziell entstabilisiertes, sollte wegen möglicher Zersetzungsprodukte, die mit dem Polymer reagieren können, nicht verwendet werden!

fachen Volumen Aceton ausgefällt. Zur Entfernung von oligomeren Bestandteilen wurde das Polymer in einer Soxhletapparatur drei Tage mit Aceton extrahiert, anschließend in Toluol gelöst und in Methanol ausgefällt. Die Ausbeuten lagen zwischen 60–70%. Zur weiteren Entfernung von höhermolekularen Oligomerbestandteilen kann eine Extraktion mit Ethylacetat durchgeführt werden, worauf in dieser Arbeit aber meist verzichtet wurde.

Im Gegensatz zu den komplexhaltigen Polyfluorenen der Struktur **27**, bei denen der Komplexgehalt zwei, fünf und zehn Molprozent Iridiumbausteine beträgt, wurde mit dem Ir(dfppy)₂(dbrppy)-Komplex **58** nur das Polymer **28**-(5%) mit fünf Prozent Komplexbausteinen synthetisiert, da wegen der geringen Ausbeuten der Komplexsynthese und der daraus resultierenden geringen vorhandenen Substanzmengen nicht genügend Material für eine vollständige Palette von Polymeren zur Verfügung stand.

6.2.3. Synthese des Komplexpolymer 27-(10%) über eine polymeranaloge Route

Synthese des Precursorpolymers 32-(10%)

Die Synthese des Polymer **32**-(10%) aus dem Fluorenbaustein 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren **36** und zehn Molprozent 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** wurde analog der Synthese der anderen Polyfluorenderivate aus Abschnitt 6.2.2 nach YAMAMOTO durchgeführt (siehe hierzu Abbildung 6.28 Route B).

Nach Abbruch der Reaktion mit Salzsäure und anschließender salzsaurer Aufarbeitung resultierte eine grün lumineszierende Lösung, was sich auf die Koordination des entstehenden Ni²⁺ an der Phenylpyridin-Monomereinheit zurückführen lässt. Um das koordinierte Nickel zu entfernen, wurde so lange mit einer gesättigten Na₄EDTA-Lösung gewaschen, bis die grüne Lumineszenz verschwunden war und eine klare, bläulich lumineszierende Lösung vorlag. Anschließend wurde die organische Phase über Nacht mit einer gesättigten Na₄EDTA-Lösung kräftig gerührt, um letzte Reste von Nickelionen zu entfernen. Nach Waschen mit Wasser und Einengen folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung des Polymer an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluent und anschließendem Ausfällen in Aceton. Nach einer dreitägigen Extraktion mit Aceton am Soxhletextraktor zur Entfernung von oligomeren Bestandteilen wurde das Polymer in Toluol gelöst und in Methanol ausgefällt. Das Polymer **32**-(10%) konnte in einer Ausbeute von 72% als weiße Substanz erhalten werden.

Polymeranaloge Synthese des Komplexpolymeren 27-(10%)

Die Darstellung des Polymers 27-(10%) aus dem Precursorpolymer 32-(10%) erfolgte nach der in Abbildung 6.28 auf Seite 93 gezeigten Route B durch polymeranaloge Umsetzung mit dem Precursorkomplex $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_4$ 17 und Silbertriflat.

Das Precursorpolymer 32-(10%) wurde hierzu in einem Gemisch aus entgasstem Toluol und dem halben Volumen entgasstem 2-Ethoxyethanol gelöst und – bezogen auf die einpolymerisierten Ligandeneinheiten – mit den doppelten Äquivalenten des Precursorkomplexes $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_4$ 17 und vier Äquivalenten Silbertriflat versetzt und 24 Stunden auf 95°C erhitzt. Der Feststoff (unreagierter Precursorkomplex) wurde anschließend abfiltriert. Nach dem Waschen mit Toluol wurde die Lösung vollständig eingeeengt, der Feststoff in Methanol ausgefällt und so lange mit Methanol nachgewaschen, bis das Filtrat klar ablief. Zur Entfernung von Resten an unreagiertem Precursorkomplex wurde das Polymer noch einen Tag mit Aceton in einer Soxhletapparatur extrahiert. Das Polymer 27-(10%) konnte in einer Ausbeute von 98% erhalten werden.

6.2.4. Charakterisierung der Polyfluorene

Zur Charakterisierung des Polyfluorens 72, des Precursorpolymeren 32-(10%) und der iridiumhaltigen Komplexpolymere 27-(10%), 27-(5%) und 27-(2%) wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gemessen. Die Bestimmung der Molmassen wurde mittels GPC-Analyse mit Kalibration gegen Polystyrol durchgeführt. Ein Problem hierbei sind die unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina des nahezu kettensteifen Polyfluorens (sog. Hairy-Rod) im Vergleich zu Polystyrol, was zu Abweichungen der gemessenen gegenüber der tatsächlichen Molmasse führt. Aus diesem Grund stellen die angegebenen Werte nur relative Größen dar.

Strukturbestimmung

Abbildung 6.29 zeigt die Aromatenbereiche der Protonenspektren von reinem Polyfluoren 72 und der iridiumkomplexhaltigen Polyfluorene 27-(10%), 27-(5%) und 27-(2%). Klar erkennbar sind hierbei die charakteristischen Resonanzen der Protonen der Fluorenwiederholungseinheit bei 7,85 ppm (H-3) und die Signale bei 7,72 ppm und 7,67 ppm (H-1, H-2). Bei den iridiumkomplexhaltigen Polymeren zeigen sich zusätzlich breite Resonanzen, die sich über den Bereich von 8,1 bis 7,9 ppm und 7,2 bis 6,6 ppm erstrecken und die den Wasserstoffen des Iridiumkomplexes zugeordnet werden können (vergleiche Spektrum Abbildung 6.12 auf Seite 72).

Da die von der copolymerisierten Komplexeinheit verursachten Absorptionen lediglich als breite Banden zu erkennen sind, gestaltete sich ein direkter Nach-

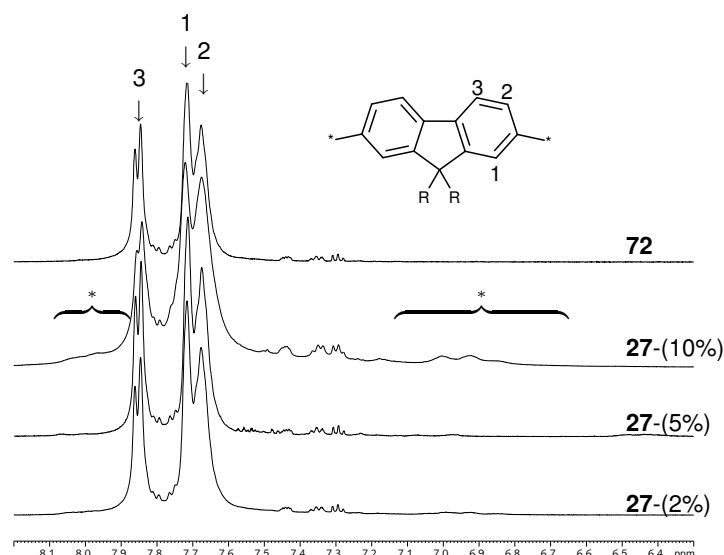


Abbildung 6.29.: Aromatenbereich des Protonenspektrums von **72** und der Komplexpolymere **27**-(10%), **27**-(5%) und **27**-(2%). Die Absorptionen des einpolymerisierten Iridiumkomplexes sind mit * markiert.

weis des Einbaus der Komplexeinheiten in die Hauptkette und deren Quantifizierung mittels NMR schwierig. Jedoch kann eine Verunreinigung mit (evtl. umgewandelten) Komplexmonomeren und weiteren niedermolekularen Bestandteilen durch wiederholte Aufreinigung mittels Säulenchromatographie und Fällungsmethoden ausgeschlossen werden. Ein deutliches Indiz für eine gelungene Copolymerisation kann aus dem Vergleich der optischen Eigenschaften (Absorption und Photolumineszenz) der verschiedenen Komplexpolymere **27** mit komplexfreien Polyfluorenen **72** abgeleitet werden. Es zeigen sich im UV/Vis-Spektrum charakteristische Absorptionsbanden bei Wellenlängen größer 425 nm, die vom copolymerisierten Komplex stammen^{iv}. Den stärksten Hinweis auf eine gelungene Einbindung des Komplexes in das Polymer liefert die Verschiebung des Emissionsmaximums der Komplexpolymere **27** verglichen mit dem Homopolymer **72** von 420 auf 600 nm. Der eigentliche Nachweis einer gelungenen Copolymerisation wurde durch die Synthese einer Modellverbindung **77**, einem sogenannten Modelllumophor ermöglicht. Ein Vergleich der UV/Vis- und Photolumineszenzspektren der Komplexpolymere **27** mit den denen des Modelllumophors **77** belegen den erfolgreichen Einbau des Komplexcomonomers in das Polymer^v.

Im ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexpolymers **27**-(10%) sind wegen des gering-

^{iv}Für eine vollständige Beschreibung der optischen Eigenschaften der Polymere siehe Abschnitt 7.2

^vZur Struktur des Modelllumophors **77** und dessen spektrale Eigenschaften siehe Kapitel 8

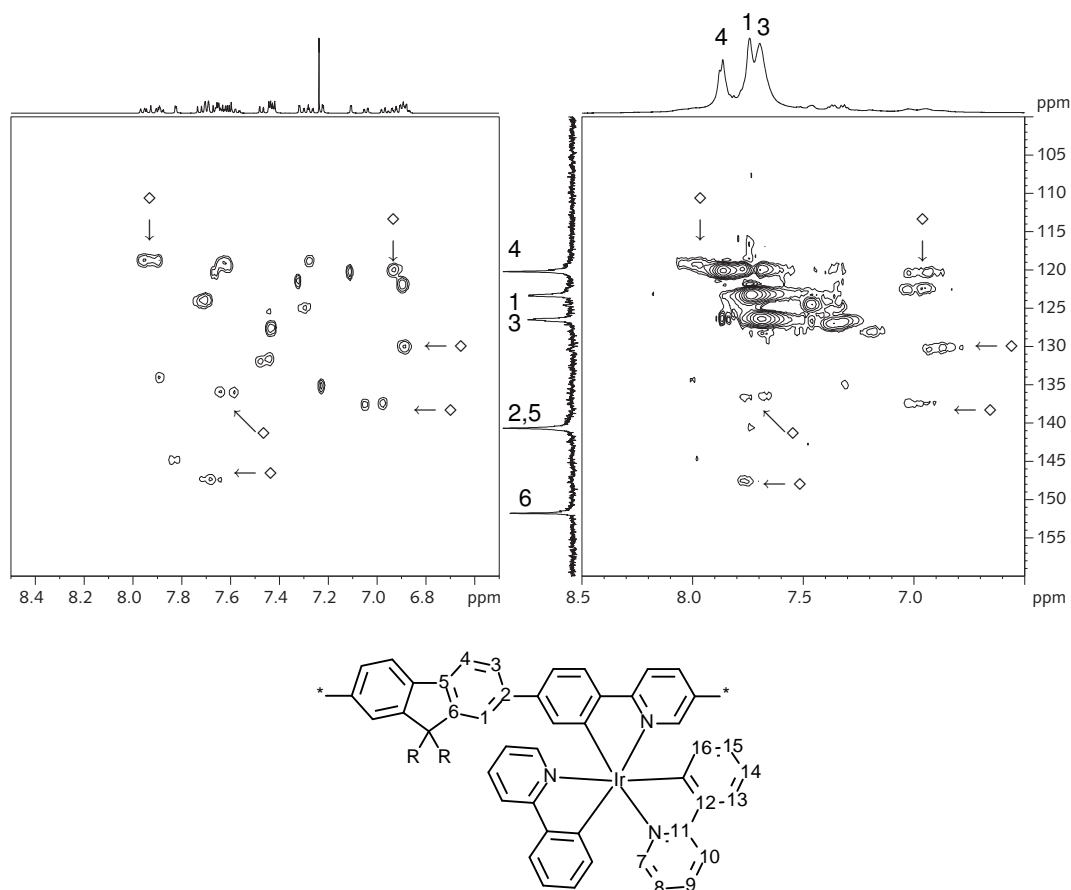


Abbildung 6.30.: HSQC-Kopplungsspektrum von **27**-(10%) zur indirekten Lokalisation von Kohlenstoffsignalen des copolymerisierten Iridiumkomplexes mittels Vergleich eines HSQC-Spektrums des Modelllumophors **77**. Einzelne übereinstimmende Bereiche sind mit ◊ markiert.

en Gehaltes an Komplex von nur ca. zehn Prozent und der durch das Quadrupolmoment des Iridiumkerns verursachten hohen Linienbreite keine Signale zu erkennen, die dem einpolymerisierten Komplex zugeordnet werden können. Dieses Problem konnte durch Anwendung der HSQC-Methode gelöst werden. Darüber hinaus werden durch die zweidimensionale Darstellung überlagernde Signale separiert. Um einen weiteren Beleg für eine erfolgreiche Copolymerisation zu erbringen, wurde das HSQC-Spektrum des Polymeren **27**-(10%) mit einem HSQC-Spektrum des Modelllumophoren **77** in einer Art »Fingerabdruckmethode« verglichen, um einzelne Signale dem einpolymerisierten Komplexes zuordnen zu können. Die beiden Spektren sind in Abbildung 6.30 dargestellt.

Beim Vergleich der HSQC-Spektren (Abbildung 6.30) des Komplexpolymers **27**-

(10%) und des Modelllumophors **77** zeigen sich zwei nahezu übereinstimmende Bereiche. So finden sich bei Verschiebungen kleiner 7,1 ppm auf der Protonenskala fünf fast identische Signale in Bezug auf die Verschiebung sowohl in der Protonen- wie auch in der Kohlenstoffdimension. Diese können dem Phenylanionenteil des Iridiumkomplexes zugeordnet werden. Desweiteren finden sich im Bereich größer 7,4/130 ppm der Protonen-/Kohlenstoffskala fünf weitere Signale, deren chemische Verschiebungen in beiden Protonen- und Kohlenstoffspektren identisch sind. Im Bereich um die Hauptabsorptionen des Polyfluorens finden sich weitere identische Resonanzen, so dass sich insgesamt mehr als 13 Signale in beiden Spektren finden, deren Lage nur geringfügig voneinander abweicht. Unter Berücksichtigung der nahezu übereinstimmenden optischen Eigenschaften kann davon ausgegangen werden, dass das Strukturelement des Modelllumophors im Komplexpolymer enthalten ist und dass somit die Copolymerisation erfolgreich verlaufen war.

Ein direkter NMR-spektroskopischer Nachweis der gelungenen Copolymerisation zum Polymer **27** (z. B. mit den 2D-NMR-Methoden ROESY oder HMBIC) ist leider nicht möglich. Hierfür müssten sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum des Polymers **27** definierte Signale des eingebundenen Iridiumkomplexes zu erkennen sein. Aufgrund der undefinierten Signalzuordnung des Komplexes im Protonenspektrum bzw. fehlender Komplexresonanzen im Kohlenstoffspektrum des Metallopolymers sind diese Methoden nicht anwendbar.

Polymercharakterisierung

Die Filmbildungseigenschaften eines Polymers haben einen entscheidenden Einfluss sowohl auf die Verarbeitbarkeit des Materials als auch auf die Funktion und Stabilität von OLED-Devices. Es hat sich gezeigt, dass OLEDs, die aus Emittiermaterialien mit schlechten Filmbildungseigenschaften bestehen, deutlich geringere Effizienzen haben und schneller einen Totalausfall erleiden als Devices, welche aus gut filmbildenden Materialien aufgebaut sind. Ein entscheidender Parameter, der bei Polymeren die Filmbildungseigenschaften bestimmt, ist der Polymerisationsgrad \overline{P}_n . Aus diesem Grund war es wichtig herauszufinden, ob und inwieweit der Iridiummonomerkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** die Polymerisationsreaktion beeinflusst.

Die Polymere wurden zur Entfernung von restlichen Monomeren sowie von oligomeren Bestandteilen mehrere Tage lang mit Aceton extrahiert und anschließend mittels Größenausschlusschromatographie analysiert. Die Daten der Polymeranalytik sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die durchschnittliche Molmasse M_n der so erhaltenen Polyfluorene beträgt 35 kDa bei einem Polydispersitätsindex (PDI) von 2,1. Die mittlere Anzahl an Wiederholungseinheiten der nach der YAMAMOTO-Route hergestellten komplexhaltigen Polyfluorene **27** liegt bei $\overline{P}_n=88$. Die

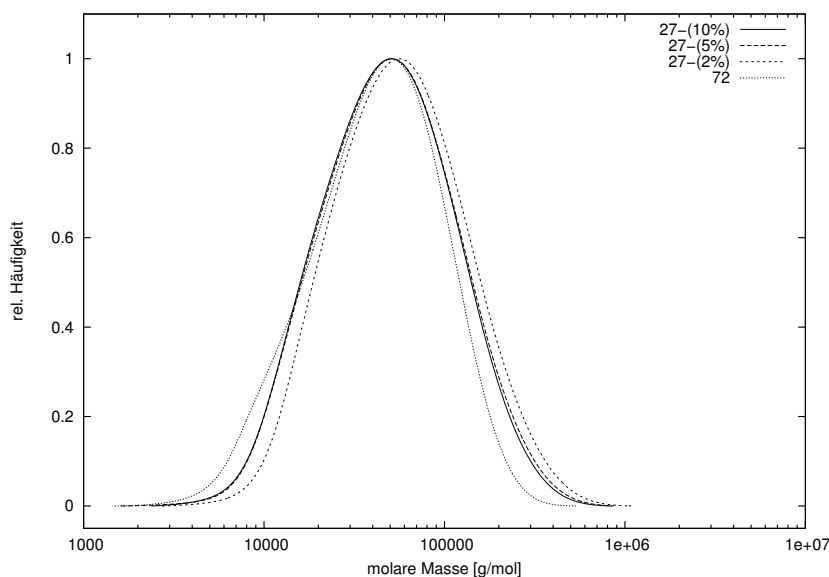


Abbildung 6.31.: Molmassenverteilung des komplexfreien Polyfluorens **72** und der komplexhaltigen Polyfluorene **27-(10%)**, **27-(5%)** und **27-(2%)**.

mittlere Molmasse der komplexhaltigen Polyfluorene **27-(10%)**, **27-(5%)** und **27-(2%)** ist hiernach sogar größer als die des reinen Polyfluorens **72**. Dies zeigt, dass bei den erreichten Kettenlängen die Reaktivität des Monomerkomplexes die Polymerisationsreaktion nach der YAMAMOTO-Methode unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht negativ beeinflusst.

In Abbildung 6.31 sind die Molmassenverteilungen reinen Polyfluorens **72** und der Komplexpolymere **27-(10%)**, **27-(5%)** und **27-(2%)** dargestellt. Diese zeigen eine monomodale Verteilung aller Polymere, was stark auf die gelungene Einbindung des Komplexes in das Polymer hinweist.

Polymer	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI	\overline{P}_n
27-(10%)	34	68	2,0	81
27-(5%)	36	82	2,3	89
27-(2%)	43	92	2,1	109
72	28	56	2,0	73

Tabelle 6.1.: Molmassen und PDIs der Komplexpolymere **27-(10%)**, **27-(5%)** und **27-(2%)** sowie des reinen Polyfluorens **72**.

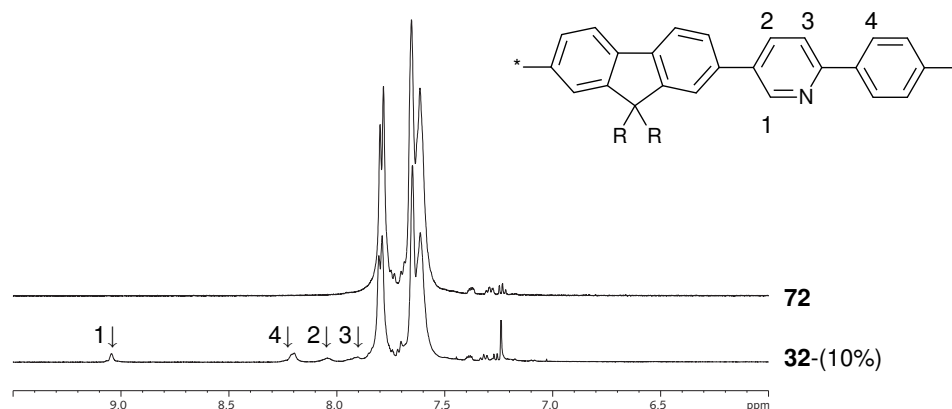


Abbildung 6.32.: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Precursorpolymers **32-(10%)** und des reinen Polyfluorens **72**. Die markierten Resonanzen stammen von copolymerisierten Phenylpyridineinheiten.

6.2.5. Charakterisierung des Precursorpolymers **32-(10%)** und des polymeranalog dargestellten Komplexpolymers **27-(10%)**

Charakterisierung des Precursorpolymers **32-(10%)**

Zur strukturellen Charakterisierung des Precursorpolymers **32-(10%)** wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie 2D-Spektren nach den HSQC-, HMBC- und ROESY-Methoden aufgenommen.

Zunächst wurden die Protonen-NMR-Spektren des Precursorpolymers **32-(10%)** und des komplexfreien Polyfluorens **72** miteinander verglichen (Abbildung 6.32 zeigt beide Spektren inklusive Zuordnung). Hierbei zeigen sich im Spektrum des Precursorpolymers **32-(10%)** vier zusätzliche Resonanzen im Bereich von 9,1 ppm und 7,9 ppm, die nicht von dem Polyfluorenrückgrat stammen, sondern von der eingebundenen Phenylpyridineinheit verursacht werden. Ein Vergleich der Integralwerte des Phenylpyridinsignals bei 9,1 ppm mit dem Fluorensignal bei 7,8 ppm belegen ein Einbauverhältnis von ungefähr zehn Prozent.

Ein Nachweis der Polyfluorenstruktur des Precursorpolymers **32-(10%)** kann mittels eines 2D-HMBC-NMR-Spektrums erbracht werden. In Abbildung 6.33 sind die entsprechenden einheitenübergreifenden Kreuzsignale der einzelnen Fluorenssegmente markiert. Ein Beweis des erfolgreichen Einbaus der Phenylpyridineinheit in das Polymer ist wegen ihres geringen Anteils von lediglich zehn Molprozent mit dieser Methode nicht möglich, da im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Resonanzen des Comonomers zu erkennen sind.

Die gelungene Copolymerisation des 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridins **39** mit

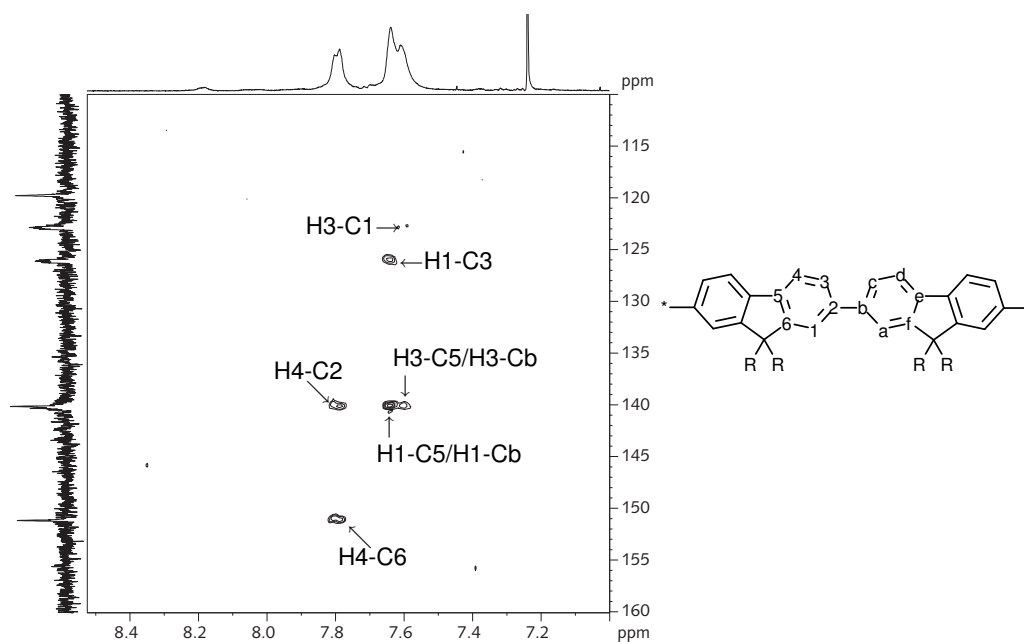


Abbildung 6.33.: HMBC-Korrelationsspektrum des Precursorpolymeren **32-** (10%). Ein Nachweis der Copolymerisation mittels ringübergreifender Kopplung ist wegen des zu geringen Anteils der Phenylpyridineinheit nicht möglich.

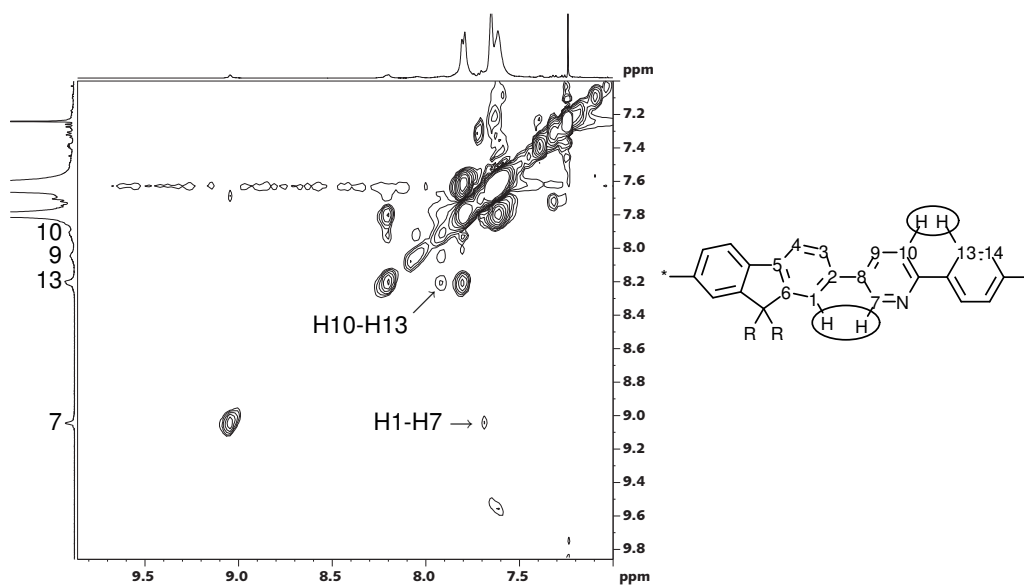


Abbildung 6.34.: ROESY-NMR-Spektrum des Polymeren **32-** (10%). Das Kreuzsignal bei 9,0 und 7,7 ppm zeigt die Anbindung des Phenylpyridins an die Fluoreneinheiten von der Pyridinseite her (wechselwirkende Protonen in der Struktur markiert).

2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluoren **36** zum Polymer **32**-(10%) gelingt mittels eines 2D-ROESY-NMR-Spektrums, das in Abbildung 6.34 auf Seite 101 einschließlich Signalzuordnung dargestellt ist. Hierbei sind Kopplungssignale der Resonanzen der äußeren Fluorenprotonen bei 7,6 ppm mit der Resonanz des Pyridinprotons bei 9,1 ppm zu erkennen. Die Kopplung dieser Protonen ist nur bei einer Verbindung des Pyridinringes mit dem benachbarten Fluoren möglich, wodurch die pyridinseitige Einbindung des Phenylpyridincomonomers in das Polymer nachgewiesen ist. Ein Nachweis der phenylseitigen Einbindung des Phenylpyridinbausteins ist wegen Überlagerung der äußeren Phenylprotonen mit Signalen der Fluorenhauptkette nicht möglich.

Charakterisierung des polymeranalog synthetisierten Komplexpolymeres **27**-(10%)

Um die erfolgreiche Komplexierung des Precursorpolymers **32**-(10%) nachweisen zu können, wurden von dem daraus polymeranalog hergestellten Komplexpolymer **27**-(10%) ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 6.35 zeigt das Protonenspektrum). Für eine genauere Analyse wurde das NMR-Spektrum des polymeranalog dargestellten Komplexpolymeres **27**-(10%) mit dem Spektrum des auf direktem Weg aus den Monomeren dargestellten Polymeres **27**-(10%) sowie mit dem Kernresonanzspektrum des Precursorpolymers **32**-(10%) verglichen. In Abbildung 6.36 sind die Aromatenbereiche der ^1H -NMR-Spektren der drei genannten Polymere dargestellt.

Der Aromatenbereich des Spektrums des polymeranalog hergestellten komplexhaltigen Polymeres **27**-(10%) zeigt eine breite unstrukturierte Bande in den Bereichen von 8,1–7,9 ppm und von 7,2–6,6 ppm. Diese Signale treten ebenfalls bei dem Spektrum des direkt aus den Monomeren synthetisierten Komplexpolymeres **27**-(10%) auf^{vi}, aber nicht im Spektrum des Precursorpolymers **32**-(10%). Weiterhin zeigt das Spektrum des polymeranalog synthetisierten Metallopolymers **27**-(10%) zwei weitere Signale bei 9,1 ppm und 8,3 ppm, die ansonsten nur im Spektrum des Precursorpolymers **32**-(10%) zu sehen sind und von unkomplexierten Phenylpyridineinheiten verursacht werden. Es zeigt sich somit, dass eine polymeranaloge Komplexierung des Precursorpolymers **32**-(10%) zum Komplexpolymer **27**-(10%) möglich ist, die Reaktion jedoch unvollständig verlaufen ist.

Um den Anteil der umgesetzten Phenylpyridineinheiten bei der polymeranalog Komplexierung zu bestimmen, wurde das Signal bei 9,1 ppm herangezogen. Bei diesem handelt es sich um ein einzelnes Proton des Pyridinringes der einpolymerisierten Phenylpyridineinheit. Ein Vergleich des Integralwertes^{vii} dieses Signals des polymeranalog dargestellten Polymeres **27**-(10%) mit dem Integral-

^{vi}Spektrum siehe Abbildung 6.29 auf Seite 96.

^{vii}Als Bezugspunkt wurde das Signal bei 7,68 ppm auf *vier* festgelegt.

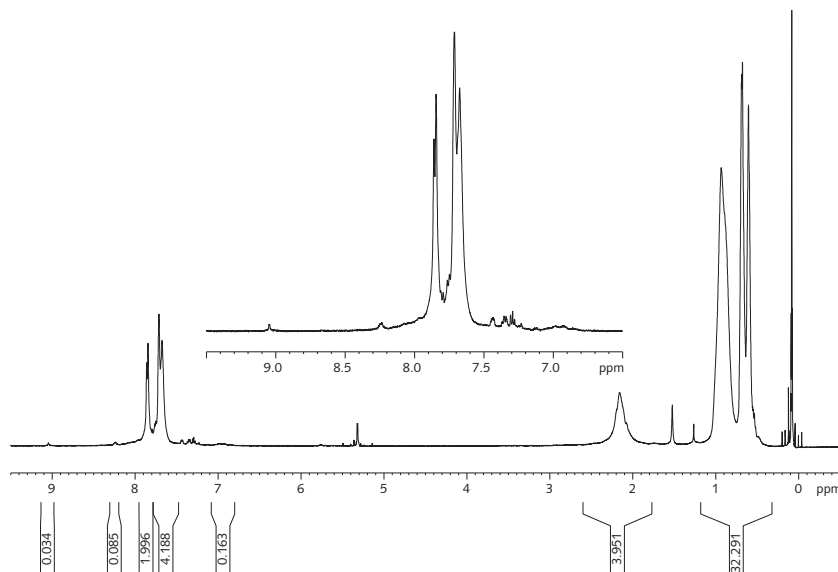


Abbildung 6.35.: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexpolymeres **27**-(10%) mittels polymeranaloger Route. Der Integralwert bei 9,1 ppm sinkt durch Komplexierung auf ca. die Hälfte. Der Ausschnitt zeigt den Aromatenbereich des Spektrums, der die Absorptionen der Fluorengruppen, komplexierter sowie unkomplexierter Ligandmonomere darstellt.

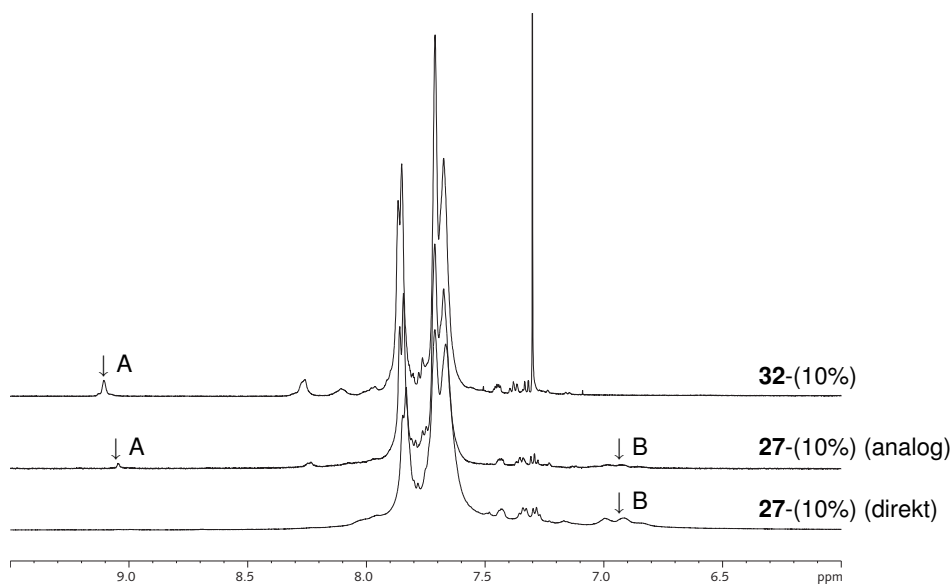


Abbildung 6.36.: Vergleich der Aromatenbereiche der Spektren der Polymere **27**-(10%) (direkte und polymeranaloge Route) und des Precursorpolymeres **32**-(10%). Markiert sind die Pyridinprotonen A und die Iridiumkomplexabsorptionen B

wert des selben Signals des Precursorpolymers **32**-(10%) zeigt, dass ungefähr die Hälfte der im Precursorpolymer vorkommenden Phenylpyridineinheiten komplexiert wurden. Daraus resultiert, dass das polymeranalog komplexierte Polymer der Struktur **27** somit fünf Prozent Komplexeinheiten enthält.

Es hat sich gezeigt, dass eine polymeranaloge Komplexierung von Fluoren-Phenylpyridin-Copolymeren der Struktur **32** mit μ -Chloroiridiumkomplexen zu Komplexpolymeren der Struktur **27** möglich ist. Eine Erhöhung des Umsatzes der Komplexbildung könnte in zukünftigen Studien erarbeitet werden.

Charakterisierung des fluorhaltigen Komplexpolymers **28-(5%)**

Zur Charakterisierung des Komplexpolymeren **28**-(5%), dessen Komplexeinheit 4,6-Difluorphenylpyridin als Ligand enthält, wurden ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-Spektren sowie ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen. Das Protonenspektrum ist in Abbildung 6.37 gezeigt, das Fluorspektrum in Abbildung 6.38. Im Protonenspektrum sind die charakteristischen Resonanzen der Fluoreneinheiten bei 7,77 ppm, 7,63 ppm und 7,59 ppm deutlich zu erkennen. Der einpolymerisierte Komplex des Metallopolymers **28**-(5%) zeigt sich als breite Absorption über die Bereiche 8,0–7,8 ppm und 7,1–6,6 ppm, wie dies auch bei den Komplexpolymeren der Struktur **27** der Fall war. Mittels des ^{19}F -NMR-Spektrums (Abbildung 6.38) kann, entsprechend den Erwartungen, das Vorhandensein von zwei magnetisch unterschiedlichen Fluoratomen gleicher Integration nachgewiesen werden. Die Signale sind mit 109,5 und 111 ppm gegenüber dem Monomerkomplex $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** geringfügig zu tieferem Feld verschoben. Wegen der Linienbreite sind beim ^{19}F -NMR-Spektrum keine Unterschiede zwischen den beiden orthoständigen und den beiden paraständigen Fluoratomen zu erkennen. Zusammen mit den NMR-spektroskopischen Daten liefern die veränderten optischen Eigenschaften einen eindeutigen Hinweis auf eine erfolgreiche Copolymerisation.

Die GPC-Analyse (Abbildung 6.39) des Polymers **28**-(5%) zeigt eine mittlere Molmasse M_n von 22 kDa bei einem Polydispersitätsindex (PDI) von 1,85. Somit beträgt die mittlere Molmasse des Polymers **28**-(5%) nur 50–75% der vorher beschriebenen Komplexpolymere **27**. Der Frage, ob das vergleichsweise geringe Molekulargewicht durch die gewählten Reaktionsbedingungen bedingt ist oder der Komplex $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** eine deutlich geringere Reaktivität als der Komplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** aufweist, wurde in dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen. Als nächstes wurde der Frage nachgegangen, ob sich der Komplex $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** wie normales Monomer verhält oder bei der Polymerisationsreaktion als monofunktionales Endcappingreagenz fungiert. Im Falle eines komplexeterminierten Polymers **28**-(5%) wäre im Chromatogramm ein höherer Anteil oligomerer Bestandteile bei Molmassen kleiner 5000 kDa zu erwarten gewesen. Weiterhin würde die theoretische mittlere Molmasse M_n bei einem endge-

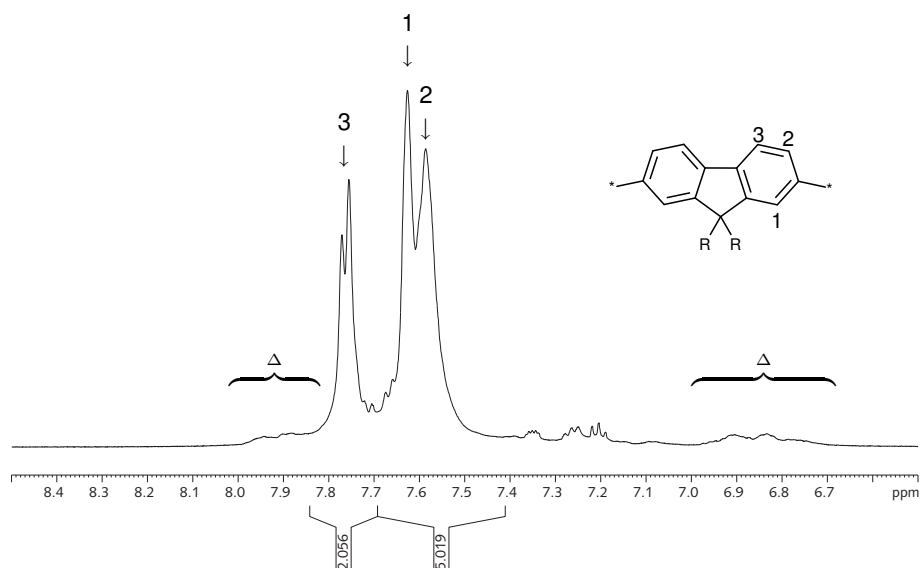


Abbildung 6.37.: Protonen-NMR-Spektrum des Komplexpolymeren **28**-(5%). Die von den Fluoreneinheiten verursachten Resonanzen sind anhand des Formelschemas illustriert, die Resonanzen des einpolymerisierten Komplexes mit Δ markiert.

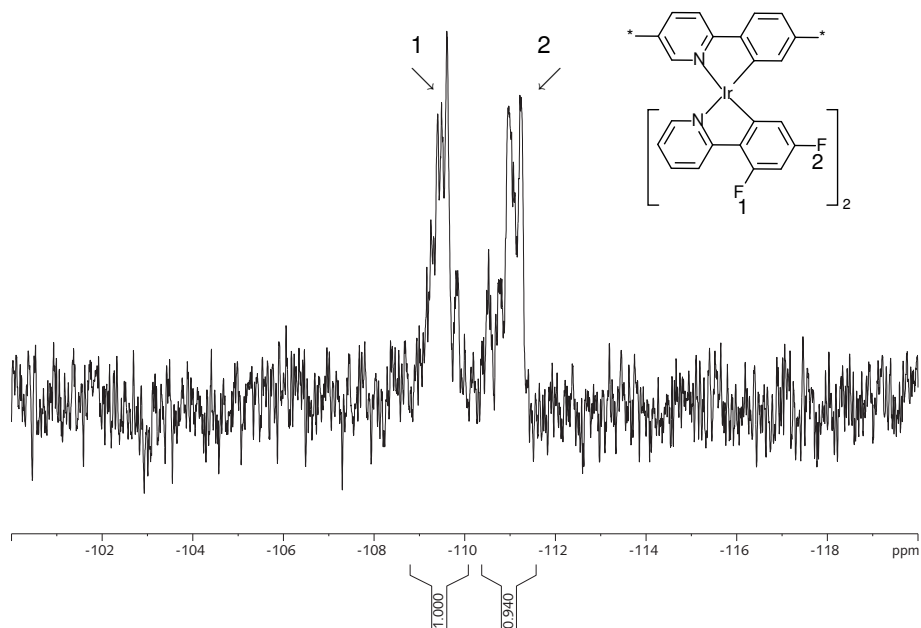


Abbildung 6.38.: ^{19}F -NMR-Spektrum des Polymeren **28**-(5%) inklusive Zuordnung der Signale. Es zeigen sich zwei Absorptionen, verursacht von den ortho- und paraständigen Fluoratomen des copolymerisierten Komplexes.

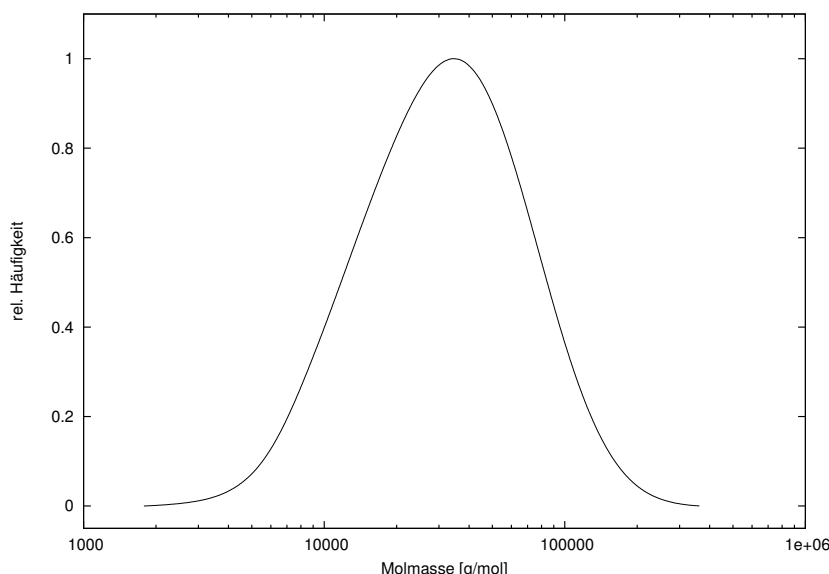


Abbildung 6.39.: Molmassenverteilung des mit Difluorphenylpyridinliganden komplexierten Komplexpolymers **28**-(5%). Der M_n liegt bei 22 kDa bei einem PDI von 1,85.

cappten Polymer **28**-(5%) unter den gewählten Reaktantenverhältnissen bei ungefähr 15 kDa liegen, während die erreichte mittlere Molmasse mit 22 kDa deutlich höher liegt. Anhand der beschriebenen Überlegungen kann davon ausgegangen werden, dass der Iridiumkomplex $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** unter den Polymerisationsbedingungen nach YAMAMOTO wie ein gewöhnliches, d. h. bifunktionelles Monomer reagiert.

6.3. Darstellung iridiumkomplexhaltiger Metallopolymere durch Suzukireaktion

Nachdem sich die Copolymerisation von Dialkyldibromfluorenen und den Iridiumkomplexen $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** und $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** nach der Methode von YAMAMOTO als erfolgreich erwiesen hatte, stellte sich die Frage, ob auch weitere Polymerisationsmethoden wie die Kupplung nach SUZUKI zur Darstellung von Komplexcopolymeren anwendbar sind. Hierbei stand neben den erreichbaren Molmassen auch die Stabilität der Iridiumkomplexe während der Polymerisationsreaktion im Fokus. So konnte unter den Bedingungen der YAMAMOTO-Kupplung ein Ligandaustausch durch Cyclooctadien oder 2,2'-Bipyridin nahezu ausgeschlossen werden. Die bei den SUZUKI-Katalysatoren verwendeten Liganden Triphenylphosphin stehen dagegen in der *spektrochemischen Reihe der Li-*

*ganden*¹³⁷ deutlich weiter auf der Seite der stark koordinierenden Gruppen als das bei der YAMAMOTO-Kupplung verwendete 2,2'-Bipyridin. Aus diesem Grund konnte ein Ligandaaustausch am Iridiumzentrum des eingesetzten Monomerkomplexes nicht von Anfang an ausgeschlossen werden.

Entsprechend der in Abschnitt 5.1 gezeigten Synthesestrategie wurde für die Darstellung von Polymeren mittels der Kupplung nach SUZUKI die AA/BB-Polykondensationsmethode gewählt. Hierzu war die Synthese einer zusätzlichen BB-Komponente notwendig. Die Monomere der YAMAMOTO-basierenden Polymere – der Fluorenbaustein **36** und die jeweiligen Iridiumkomplexe **37** und **58** – wurden hierbei als AA-Komponenten verwendet.

Als BB-Monomer wurde die 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure **38** gewählt. Die weitere Route zur Darstellung der Precursorpolymere **34** und des Komplexpolymers **33** folgt der in Abschnitt 5.1 gezeigten Retrosynthese. Neben den Bausteinen 9,9-Di(2-ethylhexyl)-2,7-dibromfluoren **36** und 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** bzw. dem Iridiumkomplex **37** stellt dabei die Diboronsäure **38** einen zentralen Monomerbaustein für die geplante Syntheseroute dar.

6.3.1. Synthese der 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure **38**

Die Syntheseroute zur 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure **38** folgt der von REHAHN^{38,138} publizierten Vorschrift (Abbildung 6.40).

1,4-Dihexylbenzol wurde durch Reaktion von 1,4-Dichlorbenzol mit zwei Äquivalenten *n*-Hexylmagnesiumbromid unter den Bedingungen einer Kupplung nach

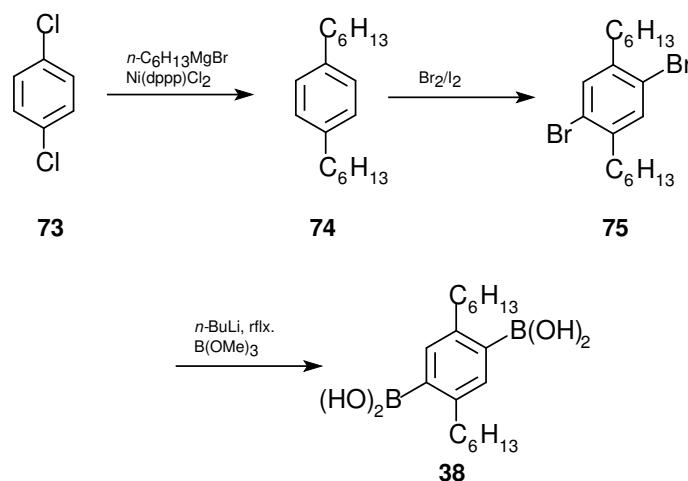


Abbildung 6.40.: Synthese der 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure **38**, ausgehend von 1,4-Dichlorbenzol **73** mittels Kumadakupplung, Bromierung, Lithiierung und Umsetzen mit Borat.

KUMADA mit $\text{Ni(dppp)}_2\text{Cl}_2$ als Katalysator in einer Ausbeute von 90% hergestellt. Dieses wurde unter Lichtausschluss mit zwei Äquivalenten Brom und katalytischen Mengen Iod in einer S_{EAr} -Reaktion bromiert. Die Reaktion wurde nach drei Tagen abgebrochen und es konnte nach Umkristallisieren aus Ethanol 1,4-Dihexyl-2,5-dibrombenzol **75** als farblose Kristalle in 82% Ausbeute erhalten werden. **75** wurde durch Umsetzung mit drei Äquivalenten *n*-BuLi in Hexan unter Rückfluß zweifach lithiiert und anschließend bei -78°C mit einem großen Überschuss Borsäuretrimethylester versetzt. Nach Filtration und destillativer Entfernung des überschüssigen Borsäuretrimethylesters wurde der verbleibende Diboronsäuretetramethylester mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Da die Aufarbeitung des Rohproduktes in der Literatur nicht genau beschrieben ist und nicht zur gewünschten Reinheit führte, wurde ein etwas anderes Verfahren gewählt. Durch Lösen in THF, Ausfällen in Wasser, nochmaliges Lösen in THF und Ausfällen in Hexan konnte die 2,5-Dihexyl-1,4-phenyldiboronsäure **38** als farbloses Pulver in 31% Ausbeute von höchster Reinheit erhalten werden^{viii}. Durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Analyse konnte das Gelingen der Reaktionssequenz belegt werden.

6.3.2. Darstellung der Precursorpolymere **34**

Als erstes wurden die Precursorpolymere **34** mit jeweils fünf und zehn Prozent der Phenylpyridineinheit als Comonomer synthetisiert. Die Darstellung der Polymere **34**-(5%) und **34**-(10%) erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von Polyparaphenylenen (PPPs) nach REHAHN³⁸ (Syntheschema siehe Abbildung 6.41 auf Seite 109). Ein Äquivalent 2,5-Dihexyl-1,4-phenyldiboronsäure **38** wurde mit 0,9 bzw. 0,95 Äquivalenten des Dibromfluorenmonomers **36** und 0,1 bzw. 0,05 Äquivalenten 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** versetzt. Das Gesamtverhältnis der Dibromid-/Diboronsäuremonomere betrug somit 1:1.

Die Reaktanten wurden in stöchiometrischen Mengen in entgastem Toluol oder Xylol^{ix} gelöst, mit einer entgasten wässrigen zweimolaren Kaliumcarbonatlösung versetzt und nach Zugabe des Katalysators Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(o) $[\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph})_3)_4]$ drei Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Verdünnen mit Wasser und Toluol wurde die organische Phase abgetrennt, mit Salzsäure zur Entfernung von Palladiumresten ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach Einengen der Lösung folgte eine Filtration über eine kurze Kieselgelsäule. Anschließend wurde der größte Teil des Lösemittels entfernt, das Polymer in Aceton ausgefällt, der Niederschlag abzentrifugiert und mit Aceton nachgewaschen. Die Polymere der Struktur **34** konnten nach Auflösen in THF und Ausfällen

^{viii}Zur Bestimmung des Wassergehaltes empfiehlt sich die Aufnahme eines quantitativen Protonen-NMR-Spektrums.

^{ix}Wegen der höheren erreichbaren Reaktionstemperaturen ist Xylol für die Darstellung der Polymere besser geeignet.

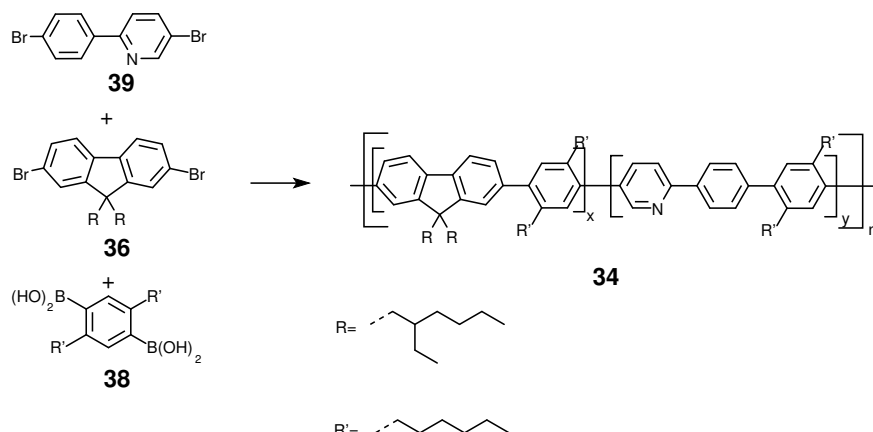


Abbildung 6.41.: Syntheseroute zur Darstellung des Precursorpolymers **34** durch Polymerisation mittels Kupplung nach SUZUKI.

in Methanol als weisse Substanzen in einer Ausbeute von 70–78% erhalten werden.

6.3.3. Darstellung des Komplexpolymers **33**-(10%)

Zur Darstellung des Komplexpolymer **33**-(10%) wurden ein Äquivalent 2,5-Dihexyl-1,4-phenylenediboronsäure **38**, 0,9 Äquivalente 9,9-Di(2-ethyl)hexyl-2,7-dibromfluoren **36** sowie 0,1 Äquivalente des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** unter den Bedingungen der Suzukikupplung miteinander zur Reaktion gebracht. Das Gesamtverhältnis von Diboronsäure (AA-Komponente) zu Dibromiden (BB-Komponente) betrug somit 1:1. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 6.42 gezeigt.

Die Reaktionsbedingungen und Lösemittel wurden zunächst wie bei der Synthese der Precursorpolymere **34**-(10%) und **34**-(5%) gewählt – Toluol, zwei molare Kaliumcarbonatlösung und Rückfluss. Nach drei Tagen Reaktionszeit wurden die Phasen getrennt, die organische Phase mit Salzsäure und Wasser gewaschen und in Aceton ausgefällt. Hierbei konnte jedoch kein Polymer isoliert werden.

Das Scheitern der Reaktion könnte durch einen bei den gewählten Reaktionstemperaturen möglichen Ligandaustausch am Iridiummonomerkomplex **37** verursacht worden sein.¹²² Während der Suzukireaktion sind die stark koordinierenden Liganden Triphenylphosphin im Lösungsmedium frei vorhanden. Durch die Bildung eines stabilen Iridium-Triphenylphosphin-Komplexes könnte somit der Katalysezyklus mangels essentieller Triphenylphosphinliganden gestoppt worden sein.

Um einen möglichen Ligandaustausch am Monomerkomplex **37** zu verhindern, musste die Temperatur gesenkt werden. Jedoch war aufgrund der schlechten Löslichkeit der Diboronsäure **38** in Toluol bei Temperaturen unter 100°C ein

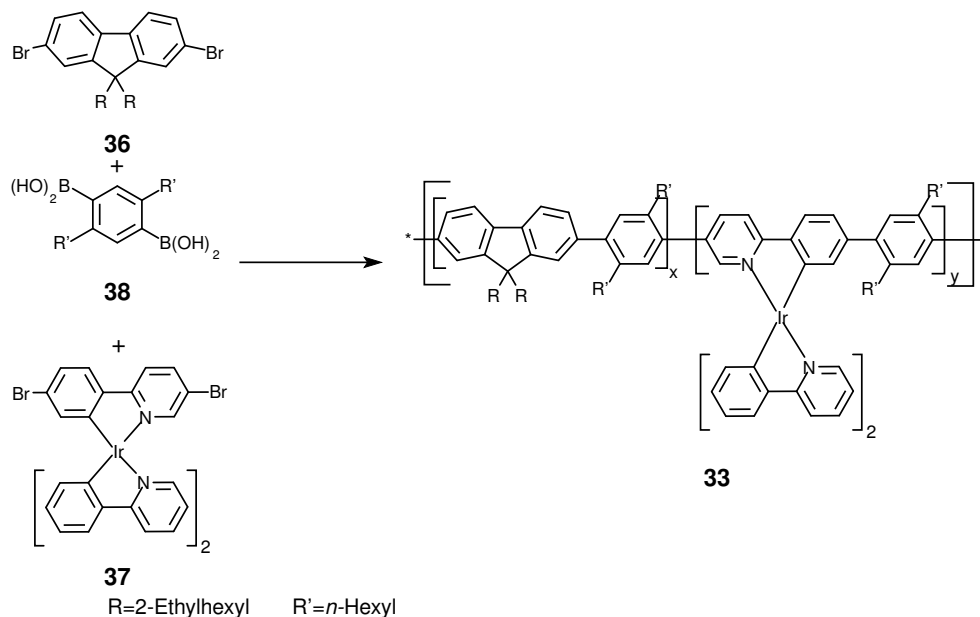


Abbildung 6.42.: Die Darstellung des Polymers **33** orientiert sich an der Syntheseroute des Precursorpolymers **34** mit 10% Komplexmonomer **37** als Comonomer. Für den eigentlichen Verlauf der Reaktion siehe Abschnitt 6.3.4.

Wechsel des Lösemittels notwendig. Um dieses Problem zu umgehen, wurde als Lösemittel THF gewählt, in dem sowohl die Boronsäure als auch das entstehende Polymer löslich sind. Somit war kein Abbruch der Polymerisation aufgrund ungenügender Löslichkeiten zu erwarten.

In einem weiteren Versuch zur Herstellung des Komplexpolymers **33**-(10%) wurden ein Äquivalent 2,5-Dihexyl-1,4-phenyldiboronsäure **38**, 0,9 Äquivalente 9,9-Di(2-ethyl)hexyl-2,7-dibromfluorene **36** und 0,1 Äquivalente des Monomerkomplexes **37** drei Tage bei 65°C in THF und zweimolarer Kaliumcarbonatlösung erhitzt. Anschließend wurde nach Abkühlen die organische Phase mit Toluol verdünnt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser zur Entfernung von Palladiumresten gewaschen und über eine Kieselgelfritte filtriert. Nach Ausfällen in Aceton und Abtrennen des Niederschlags mittels Zentrifugieren wurde so lange nachgewaschen, bis die überstehende Lösung klar blieb. Nach Wiederauflösen des Polymers in Methylenchlorid wurde das Polymer durch Zutropfen in das zehnfache Volumen Methanol ausgefällt. Das Produkt **33**-(10%) konnte in einer Ausbeute von 28% erhalten werden.

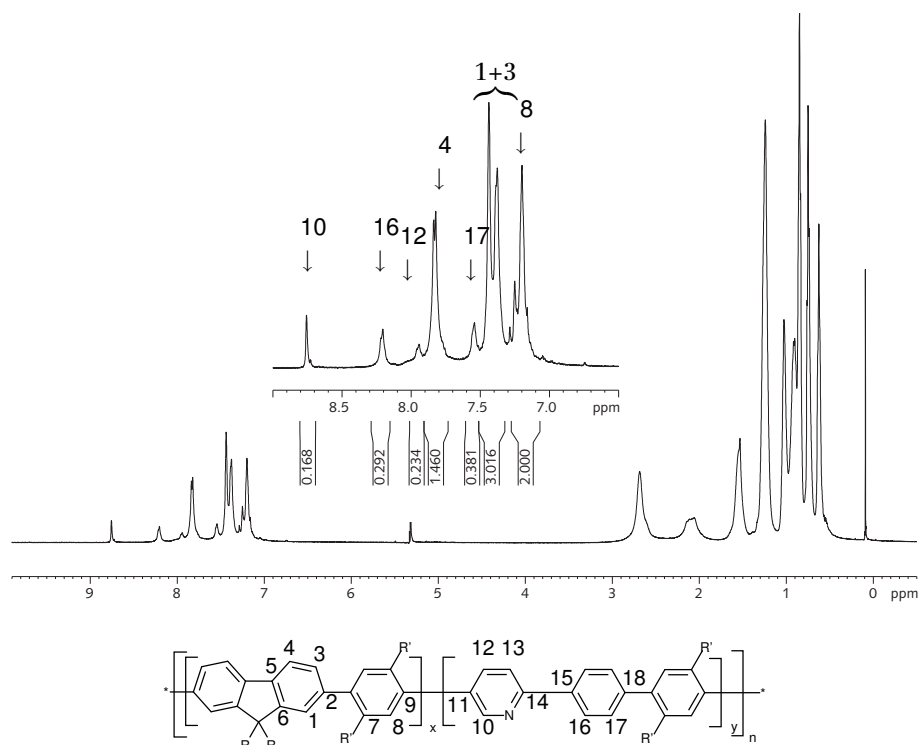


Abbildung 6.43.: Protonenspektrum des Precursorpolymers **34**-(10%). Die Zuordnung der Aromatenprotonen ist im gespreizten Bereich vorgenommen. Das Verhältnis der Integrale der Werte bei 8,7 und 7,1 ppm zeigt einen Anteil von zehn Prozent Phenylpyridin im Polymer.

6.3.4. Charakterisierung der Polymere

Zur strukturellen Bestimmung der Precursorpolymere **34**-(5%) und **34**-(10%) und des Komplexpolymers **33**-(10%) wurden von allen Substanzen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie die 2D-NMR-Spektren nach den Methoden HMBC, HSQC sowie ROESY gemessen.

NMR-Charakterisierung der Precursorpolymere **34**

Die Charakterisierung der Polymere **34** wurde exemplarisch am Polymer **34**-(10%) durchgeführt, dessen ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 6.43 inklusive der Signalzuordnung der aromatischen Protonen dargestellt ist. Das Verhältnis der Signalintensitäten bei 8,7 ppm (Phenylpyridin) und 7,1 ppm (Dihexylphenylen) belegen einen Anteil der Phenylpyridineinheit von zehn Prozent.

Um die Verknüpfung der Fluorenylen- und der Phenylensegmente nachzuweisen, wurden die 2D-NMR-Methoden HSQC und HMBC angewendet. (Abbildungen

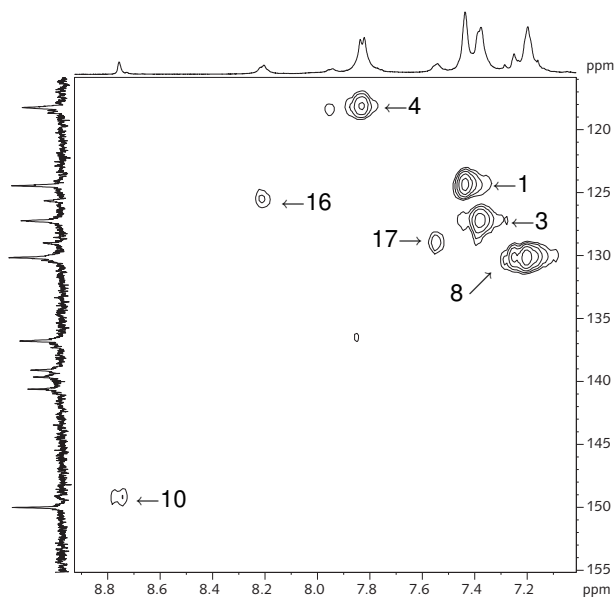


Abbildung 6.44.: HSQC-Korrelationsspektrum des Precursorpolymers **34-** (10%). Für die Struktur-Signalzuordnung siehe Abbildung 6.45.

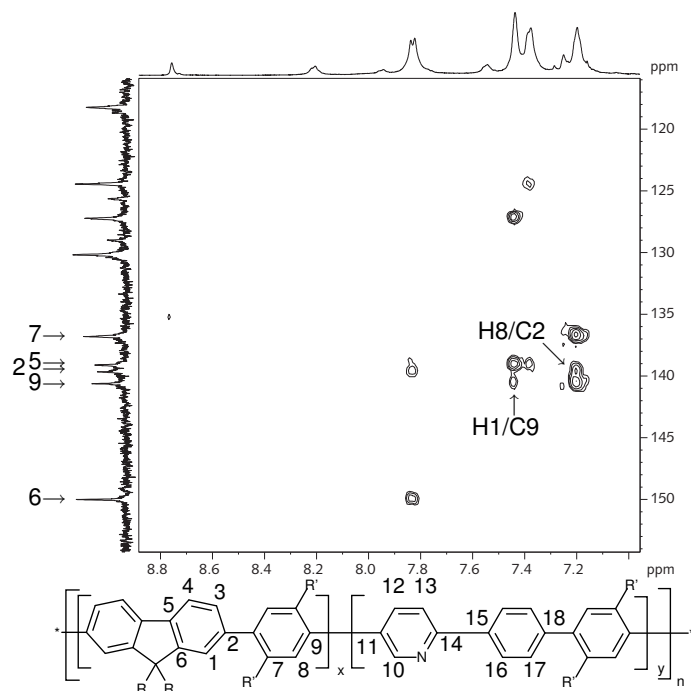


Abbildung 6.45.: HMBC-Korrelationsspektrum des Polymers **34-** (10%). Die einheitenübergreifenden Kreuzsignale zwischen den Hauptmonomereinheiten sind hervorgehoben.

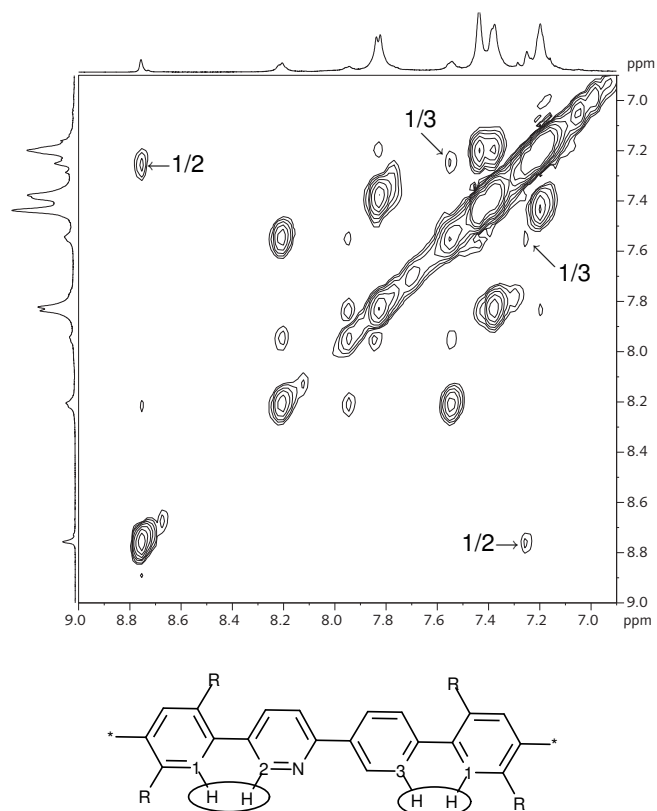


Abbildung 6.46.: ROESY-NMR-Korrelationsspektrum des Polymers **34**-(10%). Die Kreuzsignale, welche die Wechselwirkungen mit den benachbarten Protonen aufzeigen, sind markiert.

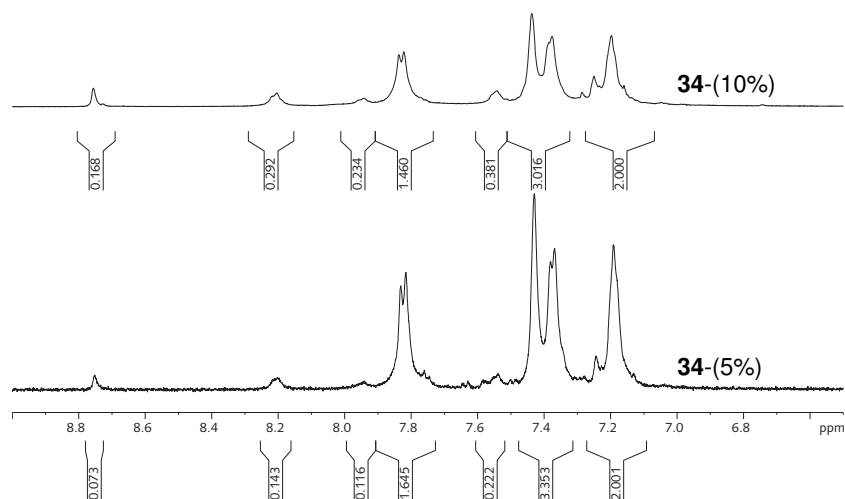


Abbildung 6.47.: Ausschnitte (Aromatenbereich) der ^1H -NMR-Spektren von **34**-(5%) (unten) und **34**-(10%) (oben).

6.44 und 6.45). Im HMBC-Spektrum sind die Kopplungssignale markiert, welche die Bindung der Fluorenylen- und der Phenyleneinheiten nachweisen. Ein Nachweis des erfolgreichen Einbaus des Phenylpyridinsegmentes ist wegen ihres geringen Gehalts mit dieser Methode leider nicht möglich. Um die gelungene Einbindung dieses Bausteins in die Polymerkette belegen zu können, wurde auf die 2D-NMR-Methode ROESY zurückgegriffen. Hierbei sind Kopplungen der äußeren Protonen der Phenyl- und der Pyridineinheit bei 7,5 ppm bzw. 8,7 ppm mit den Protonen der umgebenden Dihexylphenyleneinheiten zu sehen. Abbildung 6.46 zeigt das ROESY-Spektrum. Die Signale, die die erfolgreiche Copolymerisation der Phenylpyridineinheit beweisen, sind markiert.

Hierbei ergeben sich zwischen den äußeren Protonen der Phenylene- und der Pyridineinheit (8,7 und 7,5 ppm) Kreuzsignale mit den Protonen der umgebenden Dihexylphenyleneinheiten.

Ein Vergleich der Protonenspektren (dargestellt in Abbildung 6.47) der Polymere **34**-(5%) und **34**-(10%) liefert den Beleg für die erfolgreiche Darstellung des Polymers **34**-(5%). Es zeigt sich weiterhin, dass beim Spektrum des Polymers **34**-(5%) die Intensitäten der Phenylpyridinresonanzen bei 8,8 ppm, 8,2 ppm und 7,6 ppm gegenüber dem Polymer **34**-(10%) entsprechend des geringeren Anteils halb so groß sind^x.

NMR-Spektroskopische Analyse des Komplexpolymeres **33**-(10%)

Zur Charakterisierung des Komplexpolymeres **33**-(10%) wurden von diesem ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Abbildung 6.48 auf Seite 115 zeigt die Aromatenbereiche des Protonenspektrums des Polymeren **33** und zum Vergleich des Precursorpolymeren **34**-(10%). Im Protonenspektrum sind die charakteristischen Resonanzen der Fluorengruppen bei 7,7 ppm, 7,35 ppm und 7,28 ppm und der Phenylgruppen bei 7,1 ppm zu erkennen. Daneben treten breite unstrukturierte Banden über den Bereich von 6,7–8,0 ppm auf. Diese entsprechen den typischen Resonanzen des copolymerisierten Iridiumkomplexes und treten im Spektrum des Precursorpolymeren **34** nicht auf. Das Fehlen von Signalen unkomplexierter Phenylpyridineinheiten bei 8,7 und 8,1 ppm im Spektrum des Polymeren **33**-(10%) zeigt, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen der Suzuki-Polymerisation kein Ligandaustausch am Iridiumkomplex stattgefunden hat. Ein direkter NMR-spektroskopischer Nachweis einer gelungenen Copolymerisation des Monomerkomplexes unter den Bedingungen der Suzuki-Reaktion gestaltet sich schwierig. Jedoch sind hier die deutlich veränderten optischen Eigenschaften des Komplexpolymeren **33**-(10%) gegenüber den Precursorpolymeren **34** ein eindeuti-

^xReferenzwert ist die Phenylene resonanz bei 7,19 ppm.

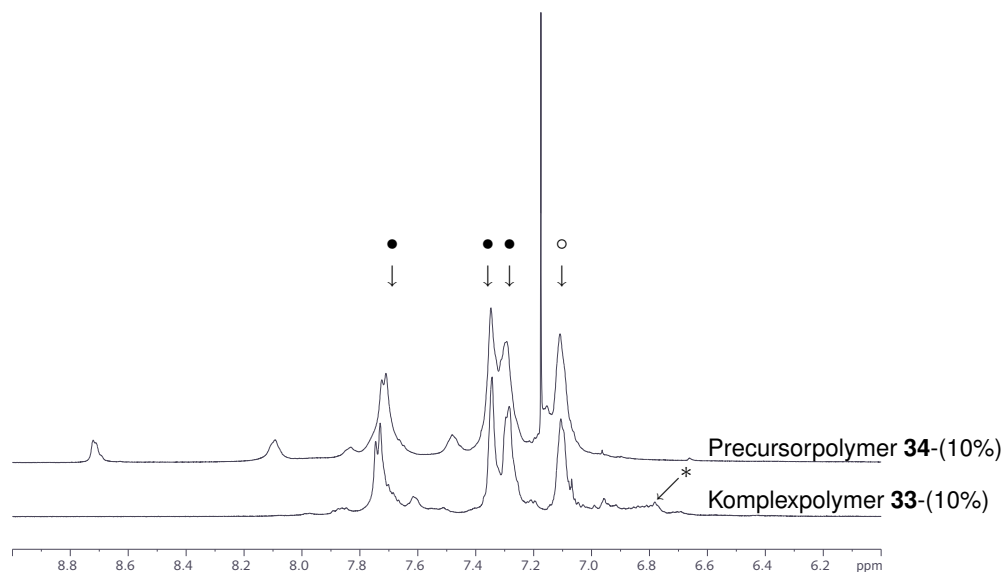


Abbildung 6.48.: ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **33**-(10%) im Vergleich mit **34**-(10%). Man erkennt die typischen Hauptresonanzen der Fluorenylen- (●) und Dihexylphenyleneinheiten (○) und das Fehlen von Signalen unkomplexierter Phenylpyridineinheiten größer 7,5 ppm im Spektrum von **33**-(10%). Weiterhin ist das Auftauchen der komplextypischen Resonanz (*) im Bereich von 7,0–6,6 ppm zu erkennen.

ger Hinweis auf eine gelungene Einbindung des Iridiumkomplexes in die Polymerkette.

Molmassenbestimmung der Komplex- und Precursorpolymere **33**-(10%), **34**-(10%) und **34**-(5%)

Zur Bestimmung der Molmassen der Polymere wurde die Größenausschlusschromatographie mit einer Kalibration gegen Polystyrol herangezogen. Die Daten sind in Tabelle 6.2, die Verteilungskurven in Abbildung 6.49 dargestellt. Da es sich bei den hergestellten Polymeren um kettensteife Systeme handelt, stellen die ermittelten Molmassen nur eine relative Größe dar.

Polymer	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI	\overline{P}_n
34 -(10 mol%)	27	58	2,1	45
34 -(5 mol%)	31	51	1,6	50
33 -(10%)	11	23	2,1	17

Tabelle 6.2.: Molmassen und PDIs der Polymere der Suzukiiroute.

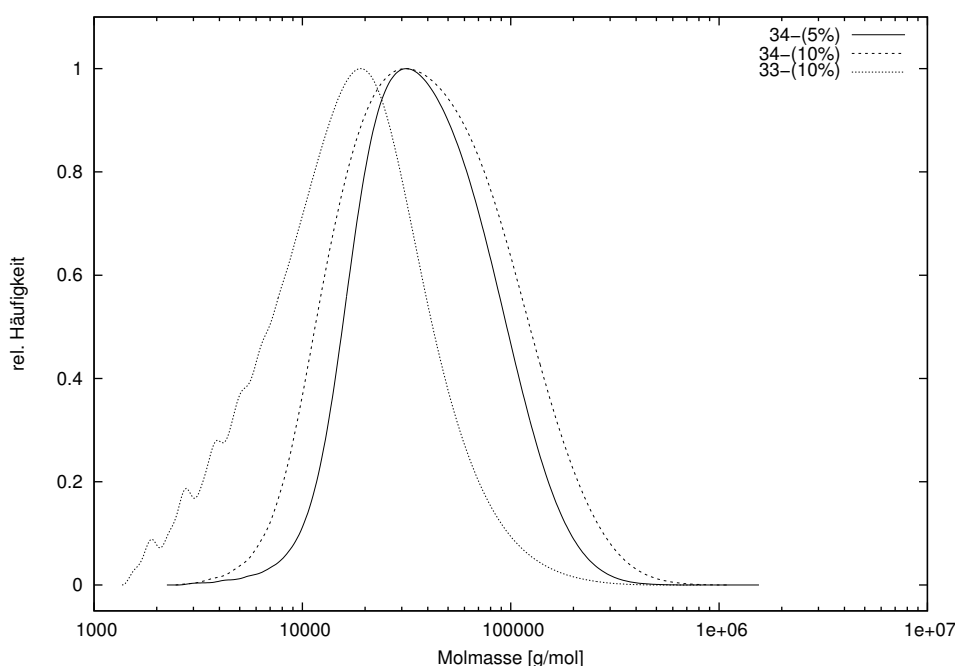


Abbildung 6.49.: Molmassenverteilungen der Polymere **34**-(10%), **34**-(5%) und **33**-(10%) mittels SEC. Das Komplexpolymer **33**-(10%) weist hierbei eine deutlich geringere mittlere Molmasse M_n auf.

Wie aus Tabelle 6.2 ersichtlich, ist die Molmasse des Koordinationspolymers **33**-(10%) mit 11 kDa beziehungsweise 17 Wiederholungseinheiten deutlich kleiner als die der *komplexfreien* Precursorpolymere **34**. In der Darstellung der Molmassenverteilung (Abbildung 6.49) sind auch bei kleinen Molmassen deutlich die einzelnen Oligomere zu erkennen. In weiterführenden Studien^{xi} zeigte sich, dass die beiden Bromidgruppen des Monomerkomplexes Ir(ppy)₂(dbppy) **37** eine unterschiedliche Reaktivität unter den Bedingungen der SUZUKI-Kupplung besitzen. Das Bromid des metallierten Phenylrings des Komplexes ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen für Suzuki-Reaktionen nicht zugänglich, die Monomere kuppeln ausschließlich auf der Seite des Pyridinrings. Der Iridiumkomplex fungiert somit bei Polymerisationen unter den Bedingungen der Suzuki-Reaktion als monofunktionales Endcappingreagenz. Das bedeutet, dass die Polymerisation zum Komplexpolymer **33**-(10%) nicht den erwarteten Verlauf genommen hatte, sondern dass das Kettenwachstum durch den Iridiumkomplex terminiert wurde. In Abbildung 6.50 auf Seite 117 ist der eigentliche Reaktionsverlauf der Polymerisationsreaktion nach der Methode nach SUZUKI dargestellt. Dieses unerwartete Verhalten des Iridiumkomplexes erklärt somit die geringen mittleren Molekular-

^{xi}Die Darstellung der sogenannten Modelllumophore ist in Kapitel 8 beschrieben.

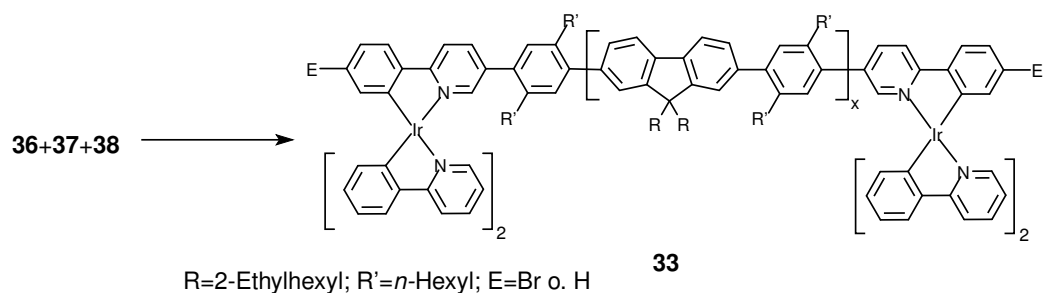


Abbildung 6.50.: Eigentlich Reaktionsverlauf der Polymerisation zum Komplexpolymer **33**-(10%). Das Iridiumkomplexmonomer **37** agiert lediglich als monofunktionales Endcappingreagenz und verhindert so die weitere Polymerisation.

gewichte des Komplexpolymers **33**.

Die beiden Precursorpolymere **34**-(10%), **34**-(5%) mit fünf und zehn Prozent Phenylpyridincomonomer erreichen mit ungefähr 27 kDa bzw. circa 45 Wiederholungseinheiten deutlich höhere Polymerisationsgrade und liegen knapp unterhalb des Niveaus der Polyfluorene nach YAMAMOTO (vergleiche 6.2.4 und 6.2.5). Es zeigt sich somit ebenfalls, dass die verminderte Reaktivität nicht durch das Ligandmonomer bedingt ist, sondern durch den Einfluss des Metallkomplexes auf das Bromid des formal anionischen Phenylringes.

7. Charakterisierung optischer Eigenschaften der Iridiumkomplexe und Komplexpolymere

NEBEN der Synthese der zuvor beschriebenden Komplexe und Polymere war eine weitere Säule dieser Arbeit die Bestimmung der optischen Eigenschaften der synthetisierten Monomerkomplexe, Precursor- und Komplexpolymere. Von Interesse waren hauptsächlich die UV/Vis- und die Photolumineszenzspektren (PL) der hergestellten Substanzen. Insbesondere zeigen Vergleiche der Spektren der hergestellten Metallopolymere **27**, **28** und **33** mit denen der komplexfreien Precursorpolymere **32** und **34** sowie den Spektren der Monomerkomplexe **37** und **58** den Einfluss der einpolymerisierten Komplexe bzw. der Polymerkette auf die spektroskopischen Eigenschaften der Materialien.

Photolumineszenzspektren von Substanzen für organische Leuchtdioden stimmen meist sehr gut mit den Elektrolumineszenzspektren überein und liefern damit einen wesentlichen Hinweis auf die zu erwartende Farbe einer aus diesen Materialien hergestellten Leuchtdiode. Ein Grund für die wiederholt festgestellten Abweichungen^{8,139} der beiden Spektrenarten ist im unterschiedlichen Ursprung der *angeregten Zustände* zu suchen. Während bei der Photolumineszenz die Moleküle mittels Anregung durch Licht ladungsneutral in den *angeregten Zustand* gehoben werden, ist die Population dieser Zustände bei der Elektrolumineszenz (EL) eine Folge der Rekombination von Elektronen und sogenannten Löchern.¹⁴⁰ Die in das Emittermaterial injizierten Ladungsträger werden von Ladungsträgerfallen eingefangen, rekombinieren dort und besetzen einen elektronisch angeregten Zustand. Dieser zerfällt anschließend unter Emission von Licht. Aufgrund dieser selektiven Rekombination innerhalb von Ladungsträgerfallen können bei der EL fallenspezifische Banden stärker hervortreten, als dies bei der PL der Fall ist, bei der die Ladungsträgerfallen eine geringere Rolle spielen.^{100,125}

Da es sich im Falle der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Iridiummonomerkomplexe um neuartige Verbindungen handelt, war die Frage zu klären, inwieweit sich deren optische Eigenschaften von literaturbekannten Iridiumkomplexen ähnlicher Struktur unterscheiden würden. Von Interesse war hierbei neben den UV/Vis- und PL-Spektren auch der zeitliche Verlauf der Phosphoreszenz.

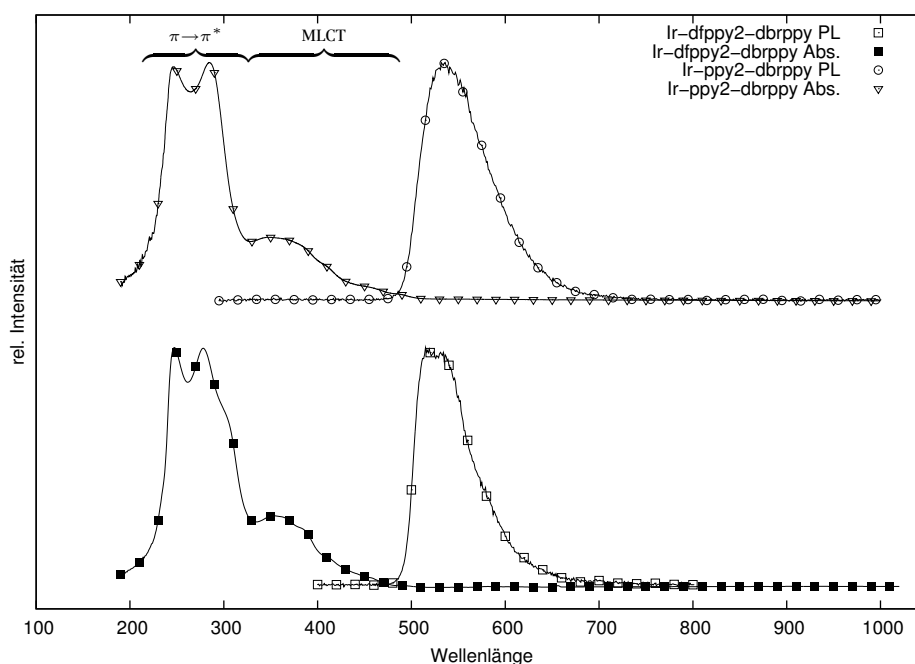


Abbildung 7.1.: UV/Vis- und PL-Spektren der monomeren Komplexe $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** (oben) und $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** (unten) in Methylchlorid.

7.1. Spektroskopische Charakterisierung der monomeren Komplexe

7.1.1. UV/Vis- und PL-Spektroskopie

Mit 2-Phenylpyridinen sowie 2,2'-Bipyridinen homoleptisch und heteroleptisch koordinierte Iridiumkomplexe sind in der Literatur seit längerem bekannt und spektroskopisch sehr gut charakterisiert.^{117,119,120,141–143} Es war daher die Frage zu klären, inwieweit sich die spektralen Eigenschaften der in dieser Arbeit erstmals hergestellten Iridiumkomplexe $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** und $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** von diesen Literaturdaten unterscheiden würden. Hierzu wurden die Monomerkomplexe **37** und **58** spektralanalytisch untersucht. Abbildung 7.1 zeigt die UV/Vis- und Photolumineszenz- (PL) Spektren in verdünnter Methylchloridlösung.

Beide Komplexe weisen demnach im Absorptionsspektrum eine Bande im Bereich von 235–330 nm auf, die den $^1\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Liganden zugewiesen werden können. Typisch für *faciale* Trisphenylpyridin-Iridiumkomplexe sind dabei die beiden Maxima dieser Bande bei 247 und 285 nm ($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37**)

sowie bei 247 und 277 nm ($\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58**).¹²⁰ Im Bereich um 300 nm liegen die $^3\pi \rightarrow \pi$ -Übergänge. Die Absorption im Bereich von 330–500 nm entspricht sowohl den spinerlaubten (bis ungefähr 400 nm) als auch den spinverbotenen (ab 400 nm) MLCT-Übergängen. Die hohe Intensität der spinverbotenen ($^3\text{MLCT}$) Banden stammt von einer Überlappung mit energetisch höher liegenden spinerlaubten Übergängen durch die starke Spin-Bahn-Kopplung des Ir^{3+} -Zentralions her.^{119,141,143}

Die Emissionsbereiche bei beiden Komplexen reichen vom blaugrünen (490 nm) bis zum orangen (660 nm) Wellenlängenbereich, wobei das Maximum des $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ -Komplexes **58** gegenüber dem $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ -Komplex **37** um nahezu 20 Nanometer hypsochrom verschoben ist (518 zu 536 nm). Dies kann auf die höhere Triplettenergie des Difluorphenylpyridins **45** zurückgeführt werden.¹²⁰

7.1.2. Phosphoreszenzmessungen

Bei in der Literatur beschriebenen heteroleptisch koordinierten Iridiumkomplexen konnten durch zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen die Emissionsbanden der einzelnen $^3\text{MLCT}$ - und $^3\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge getrennt voneinander detektiert werden.¹⁴⁴ Aus diesem Grund wurden an den Iridiumkomplexen $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** und $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** ebenfalls zeitaufgelöste Emissionsmessungen durchgeführt. Da die Lebensdauer der Phosphoreszenz der Iridiumkomplexe zu kurz war, um mit dem normalen Lumineszenzspektrometer bestimmt zu werden, wurden Pulslasermessungen durchgeführt. Hierbei war eine zeitliche Auflösung bis in den Nanosekundenbereich möglich. Der Komplex wurde hierzu in entgasstem Methylenchlorid gelöst und mit einer Wellenlänge von 355 nm (3. Harmonische eines Nd:YAG-Lasers) bei Raumtemperatur angeregt.

Die nach Ende der Anregung beobachtete Abnahme der Emissionsintensität des Komplexes folgt dem in Gleichung 7.1 beschriebenen exponentiellen Zeitgesetz analog einer Reaktion erster Ordnung:

$$I(t) = I(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7.1)$$

Zur Ermittlung der Phosphoreszenzlebensdauer τ wurden die Einzelspektren über einen relevanten Bereich integriert und der Logarithmus der einzelnen Intensitätsintegrale nach Gleichung 7.2 gegen die Zeit aufgetragen. Die Steigung einer berechneten Ausgleichsgerade entspricht dem negativen Kehrwert der Lebensdauer τ .

$$\ln[I(t)] = \ln[I(0)] - \frac{1}{\tau} t \quad (7.2)$$

Zeitlicher Phosphoreszenzverlauf von Ir(dfppy)₂(dbrppy) 58

Die durch die PulsLasermessungen erhaltenen Einzelspektren (dargestellt in Abbildung 7.2 als 3D-Plot) des Komplexes Ir(dfppy)₂(dbrppy) 58 zeigen über die gesamte Emissionsdauer keine Unterschiede zum Kontinuumspektrum (Abbildung 7.1). Eine Differenzierung einzelner Emissionsbanden und die Bestimmung ihres Ursprungs (³MLCT oder ³π → π*) war somit nicht möglich. Der Zerfall der Phosphoreszenz verläuft entsprechend Gleichung 7.1 exponentiell. Zur Ermittlung der Lebensdauer wurden die integrierten und logarithmierten Spektraldaten nach Gleichung 7.2 aufgetragen. Hieraus resultiert für die Lebensdauer τ ein Wert von 0,86 μs.

Zeitlicher Phosphoreszenzverlauf von Ir(pppy)₂(dbrppy) 37

Auch bei dem Komplex Ir(pppy)₂(dbrppy) 37 unterscheiden sich die in Abbildung 7.3 als 3D-Plot dargestellten zeitaufgelösten Einzelspektren nicht von dessen Kontinuumspektrum (Abbildung 7.1). Somit war auch hier eine Separation einzelner Emissionsbanden und ihre Zurordnung zu ihrem Ursprung (³MLCT oder ³π → π*) nicht möglich. Der zeitliche Verlauf der Emissionsabnahme verläuft erwartungsgemäß exponentiell. Der nach Gleichung 7.2 ermittelte Wert für die Lebensdauer τ beträgt 0,20 μs und ist somit deutlich kürzer als die des Komplexes Ir(dfppy)₂(dbrppy) 58.

7.2. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexpolymere 27 und 28

7.2.1. UV-Absorptionsspektren der Komplexpolymere 27

Von besonderem Interesse war der Einfluss der einpolymerisierten Iridiumkomplexe auf die optischen Eigenschaften der Komplexpolymere 27 sowie der einer langen Polymerkette auf die Emissions der Komplexzentren. Aus diesem Grund wurden zunächst die UV/Vis-Absorptionsspektren über einen Bereich von 190–1020 nm in Methylenchlorid gemessen und diese mit Spektren von reinem, unkomplexierten Polyfluoren verglichen (Abbildung 7.4).

In allen UV/Vis-Absorptionsspektren der verschiedenen Komplexpolymere 27 treten erwartungsgemäß starke Absorptionen im Bereich von 200–420 nm mit zwei Maxima bei 235 und 385 nm auf. Daneben zeigen sich bei den Spektren der Komplexpolymere 27 eine zusätzliche Absorptionsbande bei 292 nm sowie eine Schulter bis 535 nm. Diese Banden treten bei dem Spektrum des metallfreien Polyfluorens 72 nicht auf und nehmen an Intensität mit steigendem Komplexgehalt im Polymer zu.

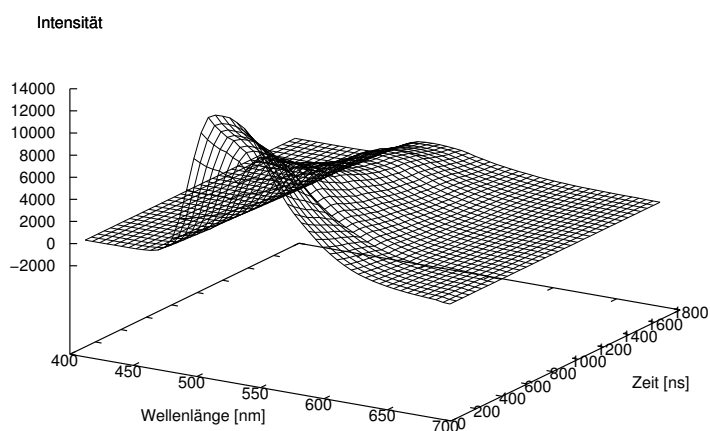


Abbildung 7.2.: 3D-Darstellung des Phosphoreszenzzerfalls des $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ -Komplexes **58** in einer zeitlichen Auflösung von 50 ns. Die Lebensdauer des Triplettzustandes beträgt 0,86 μs .

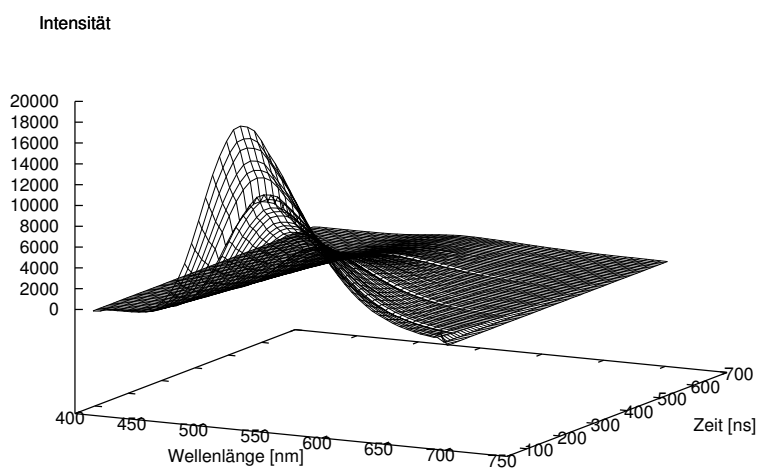


Abbildung 7.3.: 3D-Darstellung des Zerfalls der Emission des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** mit einer zeitlichen Auflösung von 50 ns. Die Lebensdauer des Triplettzustandes beträgt 0,2 μs .

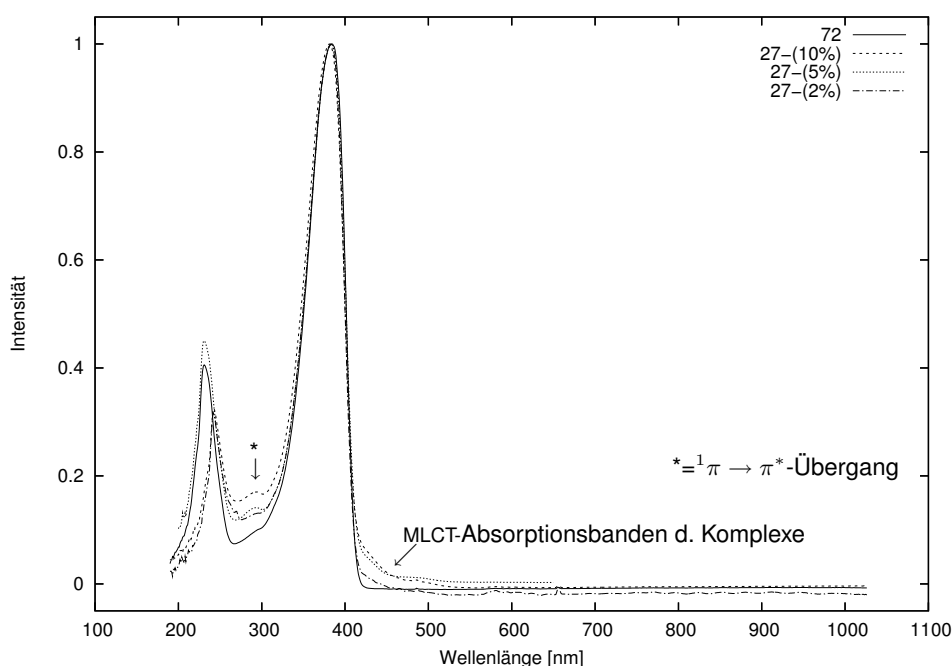


Abbildung 7.4.: Vergleich der normierten UV/vis-Spektren der iridiumhaltigen Polyfluorene **27** mit null, zwei, fünf und zehn Prozent Iridiumkomplexcomonomer in Methylenchlorid. Charakteristische Unterschiede sind die Banden zwischen 420 und 535 nm.

Das Absorptionsspektrum mit den beiden Maxima bei 235 und 385 nm ist charakteristisch für die Polyfluorenstruktur, welche bei den Polymeren **27** den größten Teil der Polymerkette ausmacht. Die zusätzliche Absorptionsschulter im Spektrum der Komplexpolymere bei 420–535 nm wird von den $^1\text{MLCT}$ - und $^3\text{MLCT}$ -Übergängen des copolymerisierten Iridiumkomplexes verursacht, die Bande bei 292 nm entspricht den $^1\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen.

Die Bande bis 535 nm ist für die intensiv orange Farbe der Komplexpolymere verantwortlich. Das eine metallfreie Polyfluoren **72** weist dagegen eine scharfe Absorptionskante bei 420 nm auf und erscheint somit nahezu farblos.

7.2.2. Photolumineszenz der Komplexpolymere **27**

Neben den Absorptionsspektren lassen auch Photolumineszenzspektren Rückschlüsse auf den Einfluss der eingebundenen Iridiumkomplexe auf die optischen Eigenschaften der Metallopolymere **27** zu. Zur weiteren Charakterisierung wurden deshalb von den Komplexpolymeren **27** Photolumineszenzspektren sowohl in Lösung in Toluol als auch im Film gemessen und diese mit den PL-Spektren reinen Polyfluorens **72** verglichen.

Die Photolumineszenzspektren der in Toluol gelösten Polymere **27** sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Als intensivste Emissionsbanden treten die charakteristischen Polyfluorenemissionen im Bereich von 400–550 nm auf. Weiterhin zeigt sich eine zweite Emissionsbande im Bereich von 550–700 nm mit einem Maximum bei 600 nm und einer Schulter bei 650 nm, welche vom einpolymerisierten Iridiumkomplex verursacht wird.

Entgegen den Erwartungen nimmt hier allerdings die Intensität der Fluorenemission mit steigendem Komplexgehalt zu. Bei genauerem Vergleich der Emissionsspektren jedoch erkennt man, dass besonders der o-o-Übergang bei 420 nm deutlich an Intensität gewinnt, wohingegen sich der o-1-Übergang bei 440 nm nur geringfügig erhöht. Die Intensität des o-2-Übergangs bei 460 nm verringert sich um ungefähr den Faktor, um den die Intensität des o-1-Übergangs zunimmt.

Die Emissionsbande des einpolymerisierten Komplexes verändert sich im Gegensatz zur Fluorenemission mit steigendem Anteil an Iridiumkomplex nicht. Der starke bathochrome Shift der Emission sowohl gegenüber der Fluorenemission (180 nm) als auch gegenüber dem Monomerkomplex Ir(ppy)₂(dbrppy) **37** (65 nm) hat seine Ursache in der Vergrößerung des π -Elektronensystems des durch die Polymerisation in die Polymerkette eingebundenen Liganden. Sowohl die bathochrome Verschiebung der Komplexemission als auch die Veränderung der relativen Intensitäten der einzelnen Übergänge der Polyfluorenemission zeigen die starke gegenseitige Beeinflussung des Polyfluoren- und des Komplextails der Komplexpolymere **27** und korrelieren mit Literaturangaben zu vergleichbaren Systemen.¹⁴⁵ Die deutliche veränderten spektroskopischen Eigenschaften sind somit ein weiterer Beleg für eine gelungene Copolymerisation.

Die Photolumineszenzspektren der Polymere im Film (siehe Abbildung 7.6) zeigen deutlich veränderte Intensitätsverhältnisse. So nimmt die in Lösung kleine Emissionsbande bei 600 nm im Film deutlich an Intensität zu und übersteigt die Fluorenbande um circa den Faktor zehn. Es zeigt sich ebenfalls eine ausgeprägte Schulter bei ca. 650 nm. Für diese starke Intensitätsverschiebung hin zur Komplexbande können zwei Gründe angeführt werden:

- die Lebensdauer des angeregten Zustandes im Polymer ist im Film gegenüber der Lösung erhöht. Dadurch nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass der angeregte Zustand durch Migration auf der Polymerkette und zwischen Polymerketten den als Falle fungierenden Komplex »findet«.
- die mittlere Entfernung der Iridiumkomplexe nimmt im Film gegenüber der Lösung ab. Hierdurch steigt beim Hopping zwischen den Polymerketten die Wahrscheinlichkeit, dass der *angeregte Zustand* häufiger auf einen Komplex trifft.

Trotz der im Film höheren »Fallendichte« zeigt das Auftreten von charakteristi-

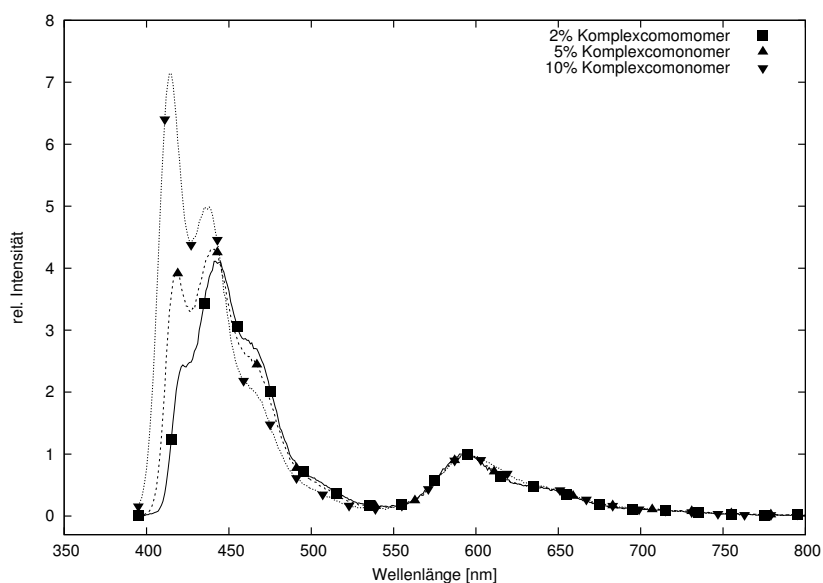


Abbildung 7.5.: Emissionsspektren der Polymere **27**-(10%), **27**-(5%), **27**-(2%) und von reinem Polyfluoren **72** in Lösung (entgastes Toluol). Der einpolymerisierte Komplex ist anhand der Bande bei 600 nm zu erkennen.

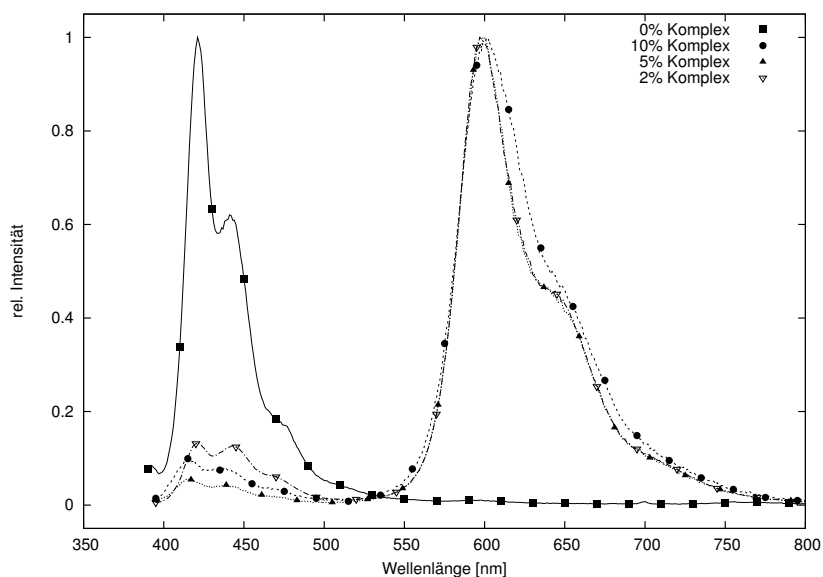


Abbildung 7.6.: Emissionsspektren der Polymere **27**-(10%), **27**-(5%), **27**-(2%) copolymerisiertem Komplex und reinem Polyfluoren **72** im Film. Erkennbar ist die starke Zunahme der durch den Iridiumkomplex verursachten Emission bei 600 nm.

schen Polyfluorenemissionsbanden im Bereich 400–500 nm in den Spektren (Abbildung 7.6), dass nicht sämtliche angeregten Zustände von Komplex »eingefangen« werden. Wie auch beim reinen Polyfluoren ist hier bei allen Komplexpolymeren **27** der o-o-Übergang der intensivste.

Es zeigt sich, dass der eingebundene Iridiumkomplex einen deutlichen Einfluss auf die Emissionscharakteristik des Polymers ausübt. Weiterhin zeigt sich, dass die eingebundenen Iridiumkomplexe im Film sehr effektive Fallen für die angeregten Zustände des Polymers darstellen.

7.2.3. Phosphoreszenzmessungen am Komplexpolymer **27**-(10%)

Der zeitliche Verlauf der Emission der Polymere **27** war besonders im Hinblick auf die Unterschiede zum Monomerkomplex interessant. Weiterhin war die Frage zu klären, ob bei den Komplexpolymeren eine Separation der $^3\pi \rightarrow \pi^*$ - und $^3\text{MLCT}$ -Emissionsbanden möglich wäre.

Stellvertretend für alle Polymere des Typs **27** wurde ein Film des **27**-(10%)-Polymers mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie auf das Phosphoreszenzverhalten untersucht. Hierbei konnten zwei separate Emissionen bei 605 und 655 nm ausgemacht werden.

Der zeitliche Verlauf der Emission unterscheidet sich deutlich von dem Phosphoreszenzverlauf der Monomerkomplexe. So zeigen die zeitaufgelösten Spektren zwei zeitlich völlig separierte Emissionen bei 605 und 655 nm (3D-Darstellung in den Abbildungen 7.7 und 7.8). Letztere beginnt ca. 100 ns nach Ende der Anregung durch den Laser zu emittieren, erreicht ungefähr 10 ns nach Emissionsbeginn ihr Maximum, um dann wieder innerhalb von ungefähr 20 ns komplett zu verschwinden.

Die Emission bei ca. 605 nm fängt erst 160 ns nach Anregungsende an, mit ihrer vollen Intensität zu leuchten, zerfällt aber im Gegensatz zur Emission bei 655 nm deutlich langsamer. Es ergibt sich somit ein Zeitintervall von 40 ns, in dem keine Lichtemission stattfindet. In der Literatur ist bislang keine Iridiumkomplexverbindung beschrieben, die ein ähnliches Verhalten aufweist.

Die Lebensdauer τ der jeweiligen Emission wurde durch Auftragen nach Gleichung 7.2 ermittelt und ist in Tabelle 7.1 zusammen mit dem jeweiligen Ursprung aufgelistet. Die beiden Emissionen bei 605 und 655 nm haben ihren Ursprung in den $^3\pi \rightarrow \pi^*$ - und $^3\text{MLCT}$ -Übergängen, wobei die Zuweisung der jeweiligen Bande zum entsprechenden Übergang ein Problem darstellt. Anhand der Arbeiten von

Emission	Lebensdauer τ	Übergang
605 nm	610,1 ns	$^3\text{MLCT}$
655 nm	3,1 ns	$^3\pi \rightarrow \pi^*$

Tabelle 7.1.: Lebensdauer und Ursprung der Emissionen des Polymers **27**-(10%).

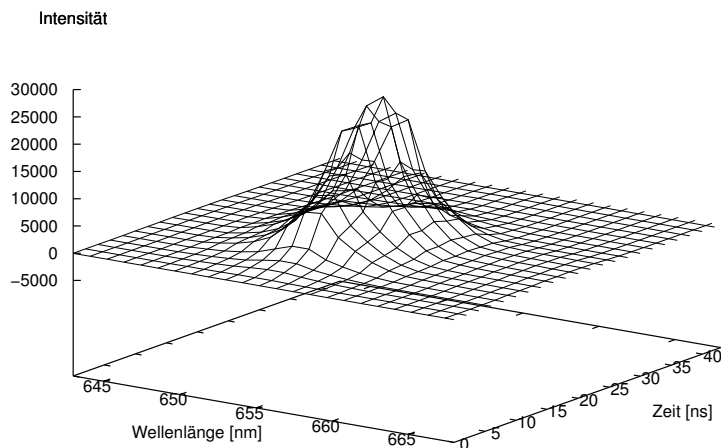


Abbildung 7.7.: Zeitaufgelöster Verlauf der Emission von **27**-(10%) im Film bei 655 nm. Die Bande zeichnet sich durch ihre hohe Brillianz, ihre hohe Intensität und ihre geringe Lebensdauer aus.

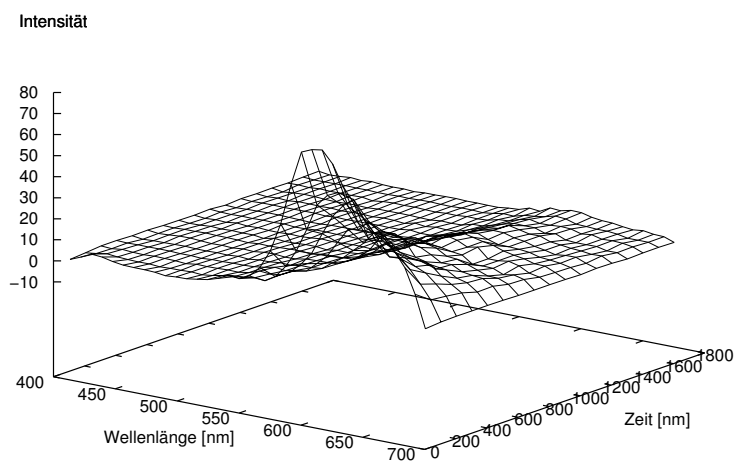


Abbildung 7.8.: Verlauf der Emission des Polymers **27**-(10%) im Film bei 600 nm. Charakteristisch ist die verhältnismäßig geringe Intensität und die lange Lebensdauer im Vergleich zur 655 nm-Bande (Abbildung 7.7).

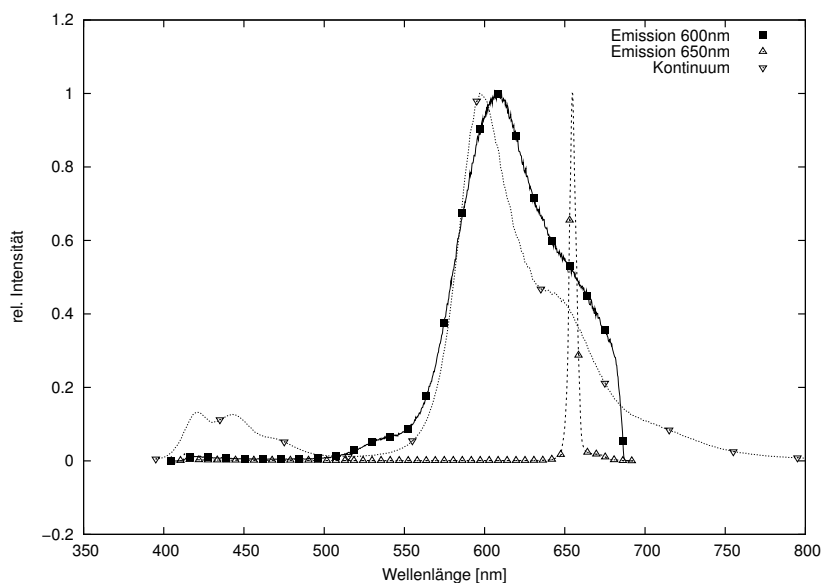


Abbildung 7.9.: Spektren der separierten Emissionen bei 600 und 655 nm sowie das Kontinuumspektrum des Polymers **27**-(10%) im Film. Die Schulter bei 650 nm im Kontinuumspektrum wird wahrscheinlich durch die kurzlebige Emission bei 655 nm verursacht. Die dargestellten relativen Intensitäten entsprechen nicht den realen.

WATTS und GÜDEL zur Phosphoreszenz von Iridiumkomplexen und deren zeitlichem Verlauf konnte dieses Problem gelöst werden und eine Zuordnung erfolgen.^{141–144} In ihren Arbeiten konnten sie zeigen, dass die $^3\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden bezüglich der Schärfe und Lage im Spektrum deutlich stärker von der Viskosität des umgebenden Mediums beeinflusst werden als die $^3\text{MLCT}$ -Banden. Desweiteren liegen die $^3\text{MLCT}$ -Übergänge beim Einbetten in eine Matrix bei kürzeren Wellenlängen als die $^3\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Für die Komplexpolymere wurde die Annahme getroffen, dass die Copolymerisation mit Polyfluoren einem Einbetten in einer hochviskosen bzw. glasartigen Matrix entspricht. Anhand der beschriebenen literaturbekannten Fakten und den dortigen Hypothesen konnte eine Zuordnung der Banden zu den entsprechenden Übergängen wie in Tabelle 7.1 dargestellt gemacht werden.

Ein Vergleich der zeitaufgelösten Einzelbanden mit dem Kontinuumspektrum des Komplexpolymers **27**-(10%) zeigt, dass bei der separierten 605 nm-Bande die Schulter um 650 nm nicht vorhanden ist. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass das Kontinuumspektrum eine Summe aus beiden Emissionsbanden darstellen könnte. Ein entsprechender Vergleich ist in Abbildung 7.9 gezeigt. Dem widerspricht allerdings die geringe Breite der 655 nm-Bande. Jedoch stellt sich

die Frage, ob diese im Kontinuumspektrum ebenfalls mit einer solch hohen Brillanz auftritt.

Die Quintessenz aus diesen Ergebnissen ist zum einen, dass die Phosphoreszenzlebensdauer im Polymer **27** deutlich geringer ist als im Monomerkomplex $\text{Ir(ppy)}_2(\text{dbppy})$ **37**. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass die Bande bei 600 nm im Kontinuumspektrum der Polymere **27** aus zwei separaten Emissionsbanden unterschiedlichen Ursprungs besteht.

7.2.4. UV-Spektroskopie des Komplexpolymeres **28**-(5%)

Auch beim Polymer **28** war die Frage zu klären, inwieweit sich die fluorsubstituierten 2-Phenylpyridinliganden des einpolymerisierten Iridiumkomplexes auf die optischen Eigenschaften auswirken würden. Aus diesem Grund wurden vom Polymer **28**-(5%) UV/Vis-Spektren zur Charakterisierung in Methylenchlorid aufgenommen. Abbildung 7.10 zeigt das Absorptionsspektrum des Polymers **28** im Vergleich mit dem Spektrum des reinen Polyfluorens **72**. Deutlich sind auch hier die Hauptabsorptionen bei 242 und 382 nm des Polyfluorenteils des Polymers **28** zu erkennen. Die geringere Intensität und die veränderte Lage der Bande bei 230 nm im Vergleich zur entsprechenden Absorption des reinen Polyfluorens **72** kann auf einen Konzentrationseffekt zurückgeführt werden. Typisch für iridium-

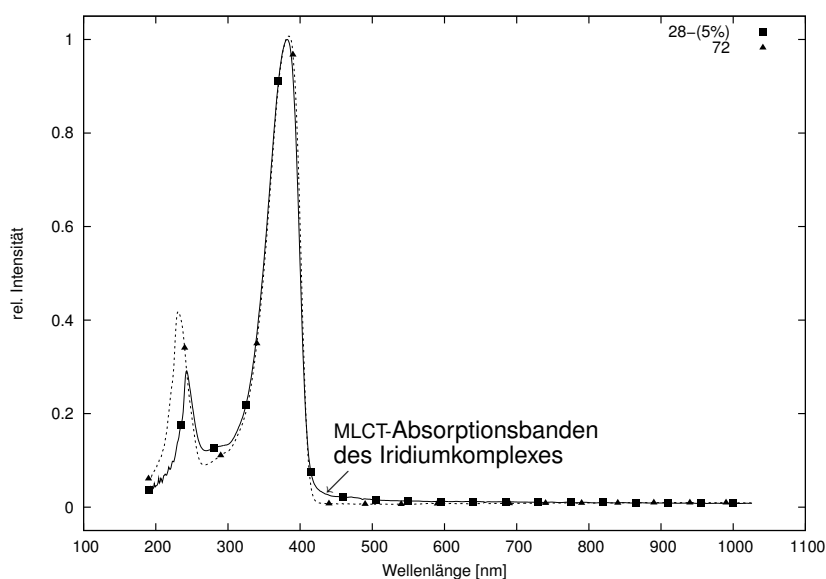


Abbildung 7.10.: UV/Vis-Spektrum des Polymers **28** im Vergleich mit un-dotiertem Polyfluoren **72** in Methylenchlorid. Deutlich zu erkennen sind die MLCT-Banden bis ca. 490 nm.

komplexhaltige Polymere ist die MLCT-Absorptionsbande, die in diesem Fall von 420 bis ungefähr 490 nm reicht. Diese ist die Ursache für die gelbe Farbe des Polymers. Die $^1\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des Ligandsystems bei 290 nm ist im Spektrum des Polymers **28**-(5%) nicht klar zu erkennen.

Der Vergleich mit den Absorptionsspektren der Polymere **27** belegt einen deutlichen Einfluss der beiden fluorsubstituierten Liganden auf die Absorptionscharakteristik des Polymers **27**. So reicht die MLCT-Bande bei diesem nicht so weit in rote Wellenlängenbereiche hinein wie dies bei den Polymeren **27** der Fall ist. Dieser Effekt ist optisch durch die deutlich veränderte Farbe der Substanz zu erkennen (**28**: gelb, **27**: orange). Aus diesem Grund ist auch eine Quantifizierung des Einbauverhältnisses des Komplexes $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dbrppy})$ **58** in das Polymer durch einen einfachen Vergleich der UV/Vis-Spektren nicht möglich (vergleiche hierzu Abschnitt 7.1).

7.2.5. Photolumineszenz des komplexhaltigen Polymers **28**-(5%)

Nachdem gezeigt wurde, dass die fluorsubstituierten Liganden des Komplexpolymers **28** einen deutlichen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften haben, war nun zu klären, ob sich dieser Einfluss auch auf dessen Emissionsspektren auswirken würde. Weiterhin war die Frage offen, inwieweit sich die Lumineszenzspektren in Lösung und Film unterscheiden würden.

Die Photolumineszenzspektren des Polymers **28** in Lösung (Toluol) und im Film (siehe Abbildung 7.11) zeigen jeweils zwei Emissionsbanden in denselben Wellenlängenbereichen. Zu erkennen sind die Emissionsbanden zwischen 400 und 550 nm, die vom Polyfluorenteil des Polymers verursacht werden, und die für den eingebundenen Iridiumkomplex charakteristische Emission als breite Bande bei 550–700 nm. Diese besitzt ihr Maximum bei 600 nm und eine Schulter bei 650 nm. Auffällig ist die geringe Intensität des o-o-Übergangs der Fluorenemission bei 420 nm in Lösung. Erwartungsgemäß steigt im PL-Spektrum des Polymerfilms von **28** die Intensität der Komplexbande bei 600 nm an und übersteigt die Fluorenemission um den Faktor fünf. Jedoch tritt hierbei die Fluorenemissionsbande bei 400–550 nm deutlich stärker auf als in den Filmspektren der Polymere **27**.

Die Lumineszenzspektren des Komplexpolymers **28** belegen, dass die fluorsubstituierten 2-Phenylpyridinliganden des eingebundenen Iridiumkomplexes keinen nennenswerten Einfluss auf die Lage der Komplexemissionsbande haben. Die Lage dieser Bande wird im Wesentlichen von der als Ligand fungierenden Polymerkette bestimmt. Es zeigt sich weiterhin durch die geringe Intensität des o-o-Überganges in Lösung und die intensive Emissionsbande des Polyfluorenteils, dass die Wechselwirkung des eingebundenen Iridiumkomplexes mit dem Polymer durch die fluorsubstituierten Liganden deutlich geringer ausfällt als dies bei den

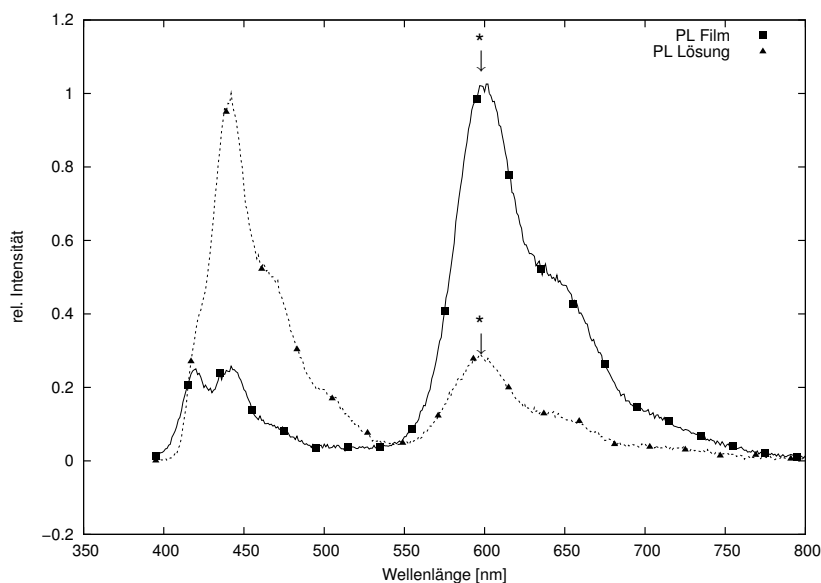


Abbildung 7.11.: PL-Spektren des Polymers **28**-(5%) in Lösung (Toluol) und im Film. Wie bei Polymeren der Struktur **27** tritt auch hier ein starker Intensitätszuwachs der für den eingebundenen Komplex charakteristischen Emission bei 600 nm auf. Der Stern markiert die Komplexemission.

Polymeren **27** der Fall ist. Ein möglicher Grund für diese verminderte Wechselwirkung ist die höhere Triplettenergie der fluorsubstituierten 2-Phenylpyridinliganden des in das Polymer **28** eingebundenen Iridiumkomplexes. Dies könnte die Ursache für eine geringere Übertragungswahrscheinlichkeit der angeregten Zustände vom Polyfluorenrückgrat zum Iridiumkomplex sein.

7.2.6. Phosphoreszenz des Komplexpolymeres **28**-(5%)

Mittels Phosphoreszenzmessungen am Polymer **28**-(5%) sollte geklärt werden, ob die fluorsubstituierten Liganden der in die Polymerkette von **28**-(5%) eingebundenen Komplexe einen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Emissionsabnahme des Metallopolymers ausüben. Die Durchführung der entsprechenden Messungen erfolgte durch Anregen einer Filmprobe des Polymers **28** mit einem Pulslaser. Die einzelnen Emissionsspektren wurden danach in einer zeitlichen Auflösung von 50 ns gemessen.

Im zeitlichen Verlauf der Phosphoreszenz treten zwei separate Emissionsbanden auf, die mit 605 und 651 nm geringfügig gegenüber dem Kontinuumspektrum zu roten Wellenlängenbereichen hin verschoben sind. In der zeitlichen Abfolge taucht die längerwellige Bande zuerst auf und verschwindet vollständig vor

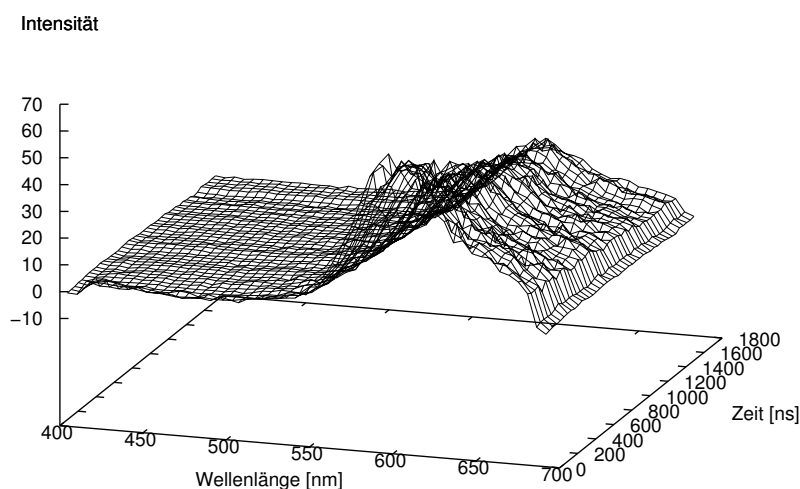


Abbildung 7.12.: Zeitaufgelöstes Zerfallsspektrum der 600 nm-Emission einer Filmprobe des Polymers **28**-(5%). Man beachte die am Ende noch vorhandene Restintensität im Vergleich mit **27**-(10%) (Abbildung 7.8, Seite 127)

Einsetzen der kürzerwelligen Emissionsbande. Zwischen den beiden Emissionsbanden liegt ein Intervall von 35 ns vor, in dem keine Lichtemission stattfindet.

Die Emission bei 651 nm zeigt sich als sehr intensive und mit einer Lebensdauer von nur 3,8 ns sehr kurzlebige Emission. Sie erscheint über einen Wellenlängenbereich von 640–660 nm als sehr schmale scharfe Bande. Aufgrund dieser Charakteristik wurde sie anhand der Arbeiten von WATTS und GÜDEL als die Emission des $^3\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges identifiziert. Die breite Emission bei 600 nm besitzt mit 1538 ns eine deutliche längere Lebensdauer. Aufgrund dieser Eigenschaften kann sie dem $^3\text{MLCT}$ -Übergang zugeordnet werden. Abbildung 7.12 zeigt die breite Emissionsbande des Polymers **28** als 3D-Plot.

Wellenlänge	Lebensdauer	Übergang
651 nm	3,8 ns	$^3\pi \rightarrow \pi^*$
604 nm	1538 ns	$^3\text{MLCT}$

Tabelle 7.2.: Ursprung und Lebensdauer der jeweiligen Emissionen des Polymers **28**-(5%).

Im Vergleich mit den zeitaufgelösten Spektren des Polymers **27**-(10%) zeigt sich, dass beim Metallopolymer **28**-(5%) die fluorsubstituierten Liganden des einpoly-

merisierten Komplexes keinen Einfluss auf die Lage und Breite der einzelnen Emissionsbanden haben. Ein deutlicher Einfluss der Liganden ist hingegen bei der Lebensdauer des für die breite Bande verantwortlichen angeregten Zustandes zu erkennen. Diese ist beim Polymer **28** mit 1,5 μ s mehr als 2,5 mal länger als beim Metallopolymer **27**.

Durch die zeitaufgelösten Spektren konnte weiterhin gezeigt werden, dass es sich auch bei dem Kontinuumspektrum des Polymers **28**-(5%) um eine Überlagerung der breiten $^3\text{MLCT}$ -Emissionsbande bei 600 nm und der schmalen $^3\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 651 nm handelt. Dies hatte sich ebenfalls bei den zeitaufgelösten Spektren des Polymers **27**-(10%) gezeigt. Aufgrund der geringen Unterschiede der Emissionsspektren der beiden Komplexpolymere wird auf eine überlagernde Darstellung analog Abbildung 7.9 verzichtet.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass die fluorsubstituierten Phenylpyridinliganden des eingebundenen Iridiumkomplexes bei Polymer **28** keinen Einfluss auf die Lage der Emissionsbande haben. Es ergibt sich weiterhin anhand der UV/Vis- und PL-Spektren, dass die elektronischen Wechselwirkungen des Polyfluoren- und des Komplextails des Polymers **28**-(5%) deutlich geringer sind als bei Komplexpolymer **27**-(10%)

7.2.7. Spektroskopische Charakterisierung des Precursorpolymers **32**-(10%) und des polymeranalog hergestellten Komplexpolymers **27**-(10%)

Um den Erfolg der polymeranalogen Syntheseroute zum Metallopolymer **27**-(10%) bewerten zu können, war eine Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften des Produktes notwendig. Von besonderem Interesse war hierbei, wie sich die unkomplexierten Phenylpyridinmonomereinheiten des polymeranalog aus **32**-(10%) dargestellten Metallopolymers auf das Emissionsspektrum von **27**-(10%) auswirken würden. Hierzu wurden von dem Precursorpolymer **32**-(10%) und dem polymeranalog hergestellten Komplexpolymer **27**-(10%) UV/Vis-Spektren und Photolumineszenzspektren im Film gemessen. Wegen der nahezu identischen Struktur zu den mittels direkter Copolymerisation synthetisierten Komplexpolymeren **27** wurde auf zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen verzichtet, da hier keine neuen Erkenntnisse zu erwarten waren. Abbildung 7.13 zeigt die UV/Vis- und die PL-Spektren des Precursorpolymers **32**-(10%) und des daraus polymeranalog synthetisierten **27**-(10%).

Das Absorptionsspektrum des Precursorpolymers **32**-(10%) zeigt die charakteristischen Banden eines typischen UV/Vis-Spektrums von reinem Polyfluoren **72**. Die beiden Maxima liegen bei 383 nm und 230 nm. Das Absorptionsmaximum der intensivsten Bande ist gegenüber dem reinen Polyfluoren **72** um 10 nm in den ro-

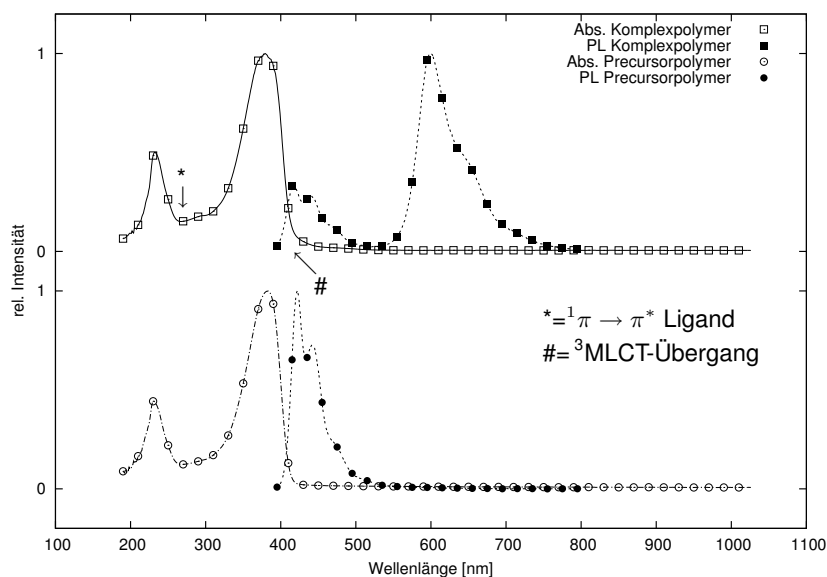


Abbildung 7.13.: UV/Vis-Spektren in Methylenchlorid und PL-Spektren im Film des Precursorpolymeres **32**-(10%) (unten) und des daraus synthetisierten iridiumhaltigen Komplexpolymeres **27**-(10%) (oben).

ten Wellenlängenbereich verschoben. Dadurch ergibt sich mit 40 nm ein kleinerer Stokesshift als beim reinem Polyfluoren **72**.

Das Emissionsspektrum des Precursorpolymeres **32**-(10%) ist in der Lage der Maxima mit dem des reinen Polyfluorens **72** nahezu identisch. Unterschiede treten lediglich bei den relativen Intensitäten der einzelnen *vibronischen Übergänge* auf. So ist der Übergang bei 440 nm relativ zum Übergang bei 420 nm deutlich intensiver als dies bei reinem Polyfluoren der Fall ist. Im restlichen Emissionsspektrum sind keine weiteren Emissionsbanden zu erkennen. Dies deckt sich mit der beobachteten blauen Emissionsfarbe des Polymers. Die Daten der Photolumineszenzspektren sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Das Absorptionsspektrum des polymeranalog hergestellten Polymeres **27**-(10%) zeigt die typischen Banden des Polyfluorenteils bei 233 nm und 379 nm. Daneben sind die für den eingebundenen Iridiumkomplex typischen $^3\text{MLCT}$ -Banden des Iri-

Wellenlänge	rel. Intensitäten
422 nm	1
442 nm	0,73
477 nm	0,2

Tabelle 7.3.: Übergänge und zugehörige Wellenlängen des Precursorpolymeres **32**-(10%).

Art	Wellenlänge	rel. Intensität
Fluoreszenz	418 nm	0,34
Fluoreszenz	439 nm	0,28
Fluoreszenz	471 nm	0,11
Phosphoreszenz	598 nm	1

Tabelle 7.4.: Spektroskopische Daten des polymeranalogen Metallopolymers **27**-(10%).

diumkomplexes bis circa 510 nm zu erkennen. Weiterhin ist die Absorptionsbande des $^1\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 291 nm zu sehen. Ein Vergleich der $^3\text{MLCT}$ -Banden in den UV/Vis-Spektren des polymeranalog hergestellten Komplexpolymers und der auf direktem Weg synthetisierten Polymere **27** zeigt, dass der Komplexgehalt des polymeranalog synthetisierten Metallopolymers bei ca. fünf Prozent liegen muss. Dieser Wert korreliert sehr gut mit den NMR-Daten (Abschnitt 6.2.4).

Das Emissionsspektrum des Films des via polymeranaloger Route dargestellten Metallopolymers **27** zeigt die typische breite Emissionsbande bei 550–750 nm mit einem Maximum bei 600 nm und einer Schulter bei 650 nm, die vom eingebundenen Iridiumkomplex verursacht wird. Weiterhin finden sich die charakteristischen Fluorenemissionen im Bereich von 400–550 nm mit ihrem typischen vibronischen Aufspaltungsmuster. Die Intensität dieser Bande beträgt ungefähr $\frac{1}{3}$ der der Komplexe emission bei 600 nm. Es zeigen sich keine Unterschiede zu den Emissionsspektren der via direkter Route erhaltenen Polymeren **27**. Tabelle 7.4 fasst die spektroskopischen Daten zusammen.

Die nahezu identischen photophysikalischen Eigenschaften des polymeranalog metallierten Precursorpolymers **32**-(10%) und des direkt synthetisierten Koordinationspolymers **27**-(10%) zeigen, dass beide Syntheserouten zu Polymeren mit fast identischer optischer Charakteristik führen. Elektrolumineszenzmessungen könnten eine endgültige Äquivalenz beider Routen belegen beziehungsweise Einflüsse der unkomplexierten Phenylpyridineinheiten auf das Emissionsspektrum aufzeigen. Eine solche Charakterisierung des polymeranalog hergestellten Materials bezüglich seiner Eignung als Emitter in Leuchtdioden steht allerdings noch aus.

7.3. Spektroskopische Charakterisierung der Precursorpolymere **34** und des Komplexpolymers **33**-(10%)

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Precursorpolymere **34** und des Komplexpolymers **33** wurden UV/Vis- und Photolumineszenzspektren der

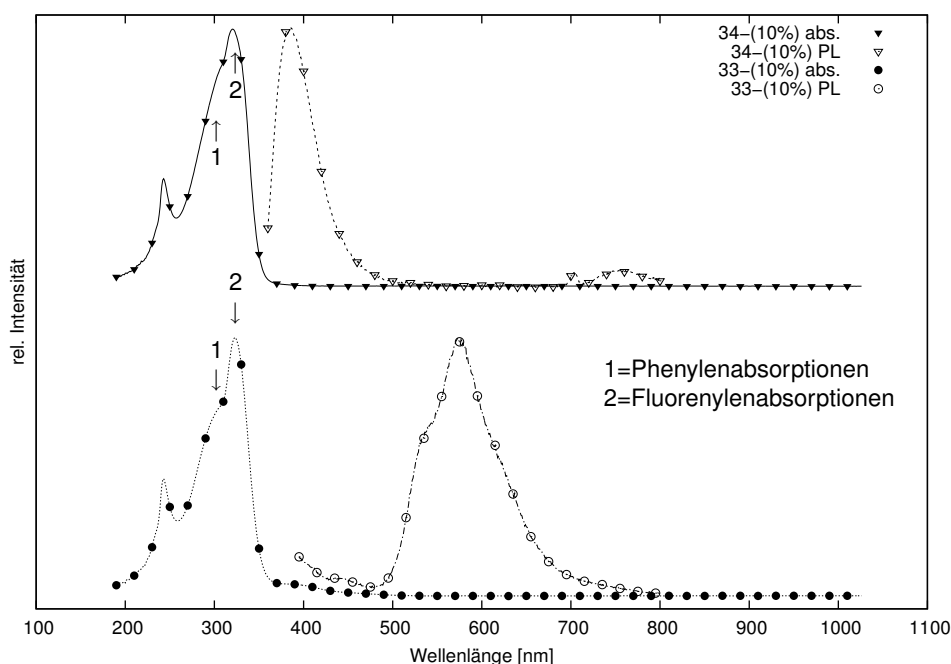


Abbildung 7.14.: UV/Vis-Spektren in Methylchlorid und PL-Spektren im Film der Polymere **34** (oben) und **33**-(10%) (unten). Das Komplexpolymer **33** zeigt erwarteterweise einen starken bathochromen Shift gegenüber dem komplexfreien Polymer **34**.

Polymere im Film aufgenommen. Eine interessante zu untersuchende Frage war, welchen Einfluss die Phenyleneinheit in der Polymerhauptkette auf die Absorptions- und Emissionsspektren ausüben würde. Aufgrund identischer UV- und PL-Spektren der beiden Precursorpolymere **34**-(10%) und **34**-(5%) werden die spektroskopischen Daten anhand des Polymers **33** diskutiert.

Das Precursorpolymer **34**-(10%) zeigt im UV/Vis-Spektrum eine Bande über einen Bereich von 230–350 nm mit zwei Maxima bei 243 und 320 nm, die ihren Ursprung in den Fluoreneinheiten haben. Weiterhin ist eine zusätzliche ausgeprägte Schulter bei 304 nm zu sehen, die von den Phenyleneinheiten erzeugt wird.

Das Emissionsspektrum des Precursorpolymers **34** zeigt eine außergewöhnlich kurzwellige Emissionsbande über einen Bereich von 330–500 nm. Sie besitzt ein Maximum bei 386 nm und weist keine vibronischen Seitenbanden auf. Zusätzlich zeigt sich eine Emission bei ungefähr 750 nm. Der Stokesshift des Polymers ist mit 82 nm sehr groß. Dies kann auf die starke Verdrehung der einzelnen Fluoren- und Phenyleneinheiten zurückgeführt werden. Dieser Effekt wird zusätzlich durch die Hexylseitenketten der Phenyleneinheiten verstärkt. Die Ursache der Emission bei 750 nm konnte leider nicht geklärt werden, sie stammt aber mit großer Sicherheit nicht aus der regulären Polymerstruktur selbst.

Das UV/Vis-Spektrum des Komplexpolymers **33**-(10%) (Abbildung 7.14, unten) wird dominiert von den Banden der Fluoren- und Phenyleneinheit bei 243 und 323 nm. Die Absorption der Phenyleneinheit bei 304 nm (Schulter) fällt hierbei gegenüber dem Precursorpolymer **34**-(10%) schwächer aus. Dies könnte seine Ursache in dem deutlich geringeren Anteil an Phenyleinheiten im Komplexpolymer **33**-(10%) haben und nicht primär durch den Iridiumkomplex verursacht werden. Charakteristisch sind die $^3\pi \rightarrow \pi^*$ - (bis ca. 330 nm) und $^3\text{MLCT}$ -Übergänge (bis ca. 520 nm) des copolymerisierten Iridiumkomplexes. Durch Überlagerung mit den deutlich intensiveren Banden der Phenylengruppen sind die $^1\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden des Komplexes bei ungefähr 290 nm nicht zu sehen.

Das Photolumineszenzspektrum des Komplexpolymers **33**-(10%) (dargestellt in Abbildung 7.14, unten) zeigt eine Emissionsbande, die sich über einen Bereich von 500–780 nm erstreckt. Diese besitzt ein Maximum bei 572 nm und eine Schulter bei 530 nm. Weiterhin ist eine zusätzliche Emissionsbande von 400–480 nm zu erkennen, welche ungefähr $\frac{1}{3}$ der Intensität der Komplexbande besitzt.

Die breite Hauptemissionsbande bei 572 nm hat ihren Ursprung im einpolymerisierten Iridiumkomplex des Polymers **33**. Das gegenüber den Komplexpolymeren **27** um nahezu 30 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschobene Emissionsmaximum lässt sich zum einen durch die starke Verdrillung der benachbarten Phenyleneinheit erklären. Zum anderen ist der Komplex nur über eine Seite mit der Polymerkette verbunden. Diese beiden Tatsachen führen dazu, dass die Konjugationslänge des in die Polymerkette eingebundene Liganden deutlich kürzer ausfällt und sich somit die Emissionswellenlänge in Richtung kürzerer Wellenlängen verschiebt. Die blaue Emission im Bereich von 400–480 nm wird von der Polymerhauptkette verursacht.

Das Precursorpolymer **34**-(10%) weist interessante optische Eigenschaften – besonders in Bezug auf die sehr kurzwellige Emission – auf, welche die Kopplung mit verschiedenen triplettemitierenden Metallkomplexen interessant erscheinen lässt. Es war jedoch nicht möglich, den Iridiummonomerkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** mittels der Polymerisation nach SUZUKI vollständig in das Polymer einzubinden. Dieser reagierte unter den gewählten Bedingungen ausschließlich als monofunktionales Endcappingreagenzⁱ. Die somit gemessenen optischen Eigenschaften des tatsächlich erhaltenen Polymers **33**-(10%) entsprechen deshalb nicht den Eigenschaften der eigentlich anvisierten Zielstruktur. Zukünftige Arbeiten könnten die eigentlich gewünschte Struktur des Polymers **33** synthetisieren und deren optische Eigenschaften bestimmen. Durch Vergleich dieser Daten mit den in dieser Arbeit erhaltenen Resultaten wären interessante Rückschlüsse auf den gegenseitigen Einfluss der Polymere und der eingebundenen Iridiumkomplexe möglich.

ⁱZur eigentlichen Struktur des Polymers **33** siehe Abschnitt 6.3.4

8. Lumophor – Synthese und Eigenschaften

DIE Komplexpolymere **27** und **28** weisen in ihren optischen Eigenschaften deutliche Unterschiede gegenüber metallfreiem Polyfluoren **72** auf. Um diese Unterschiede besser verstehen zu können, wurde versucht, die für die Eigenschaften der Metallopolymere verantwortliche Struktureinheit, das sogenannte Lumophor, systematisch nachzubauen.

8.1. Synthese der Lumophore mittels *sukzessiven Aufbaus*

Die in Abschnitt 5.2 beschriebene Retrosynthese zeigt drei mögliche Synthesewege zur Darstellung der in Abschnitt 4.7 gezeigten allgemeinen Struktur der Modelllumophore. Der darin dargestellte Weg A, der Aufbau der Lumophore durch schrittweise Verlängerung der Fluorenarme, erschien besonders günstig. Hierzu werden neben dem Iridiumkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** lediglich ein weiterer Fluorenbaustein zum Aufbau aller Modelllumophore benötigt. Darüberhinaus ist die Gesamtstufenanzahl dieser Route deutlich niedriger als die der anderen Wege.

8.1.1. Darstellung des Fluorenbausteins **52**

Ein zentraler Baustein zum Aufbau aller Lumophore war das 2-(7-Trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan **52**. Die Syntheseroute basiert auf dem 9,9-Dihexyl-2,7-dibromfluoren **76**, welches mit *n*-BuLi lithiiert und anschließend mit Trimethylsilylchlorid zum 9,9-Dihexyl-2-brom-7-trimethylsilylfluoren **54** umgesetzt wird. Es folgt eine weitere Lithiierung mit *n*-BuLi und eine Umsetzung mit Borsäureestern. Aufgrund der besseren präparativen Handhabung wurden für diesen Baustein Hexylseitenketten anstelle von 2-Ethylhexylgruppen gewählt.

Der Baustein 9,9-Dihexyl-2,7-dibromfluoren **76** konnte durch Deprotonieren mit Natronlauge und Umsetzen mit *n*-Hexylbromid erhalten werden. Eine Monolithiierung mit äquimolaren Mengen *n*-BuLi bei -78°C und anschließender Zugabe von überschüssigem Trimethylsilylchlorid (TMSCl) lieferte das 9,9-Dihexyl-2-brom-7-trimethylsilylfluoren **54** nach säulenchromatographischer Aufreinigung

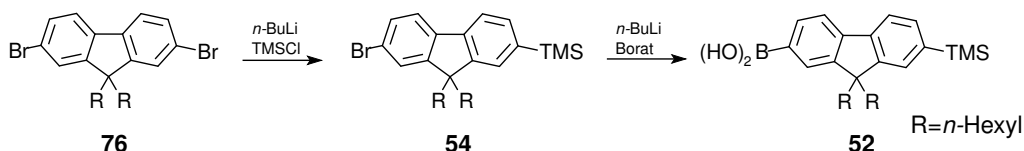


Abbildung 8.1.: Syntheseschema der Darstellung des 2-(7-Trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolans ausgehend von 9,9-Dihexyl-2,7-dibromfluoren.

in Ausbeuten von 97–99% als farbloses Öl. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegen den erfolgreichen Verlauf der Synthese.

Zur Darstellung des 2-(7-Trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolans 52 wurde die Verbindung 54 mit einem Äquivalent $n\text{-BuLi}$ bei -78°C umgesetzt und die so erhaltene Fluorenyllithiumverbindung mit einem dreifachen Überschuss an Triisopropylborat versetzt. Zur Freisetzung der Boronsäure wurde der Ansatz mit 2N Salzsäure hydrolysiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Die so erhaltene Substanz besteht im Wesentlichen aus einem Boronsäureanhydrid aus zwei Boronsäuren¹. Das Erhitzen dieses Anhydrids mit einem Überschuss Ethylenglycol in Methylenchlorid liefert nach Aufarbeitung definiertes 2-(7-Trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan in einer Ausbeute von 50–55%.

Die NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) des erhaltenen 2-(7-Trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolans 52 stimmen mit Literaturangaben überein und belegen die Konstitution des Produktes.

8.1.2. Synthese des Lumophors 77

Zur Darstellung des Lumophors 77 wurden zwei Äquivalente 2-(7-Trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan 52 mit dem Iridiumkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ 37 in einer Suzuki-reaktion mit Kaliumcarbonat als Base in THF umgesetzt (Abbildung 8.2). Es konnte das orangefarbene Produkt nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel in einer Ausbeute von 75% erhalten werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt 34 Protonen im Aromatenbereich von 8,0–6,8 ppm und 52 Protonen im Aliphatenbereich von 2,1–0,9 ppm. Desweiteren sind die Trimethylsilylgruppen als zwei separate Singulets bei 0,31 und 0,36 ppm mit einer Gesamtintensität von 18 Protonen zu erkennen. Die charakteristischen Signale bei 8,0 sowie 6,8 ppm werden vom Iridiumkomplex verursacht. Die gelungene Kopplung mit den Fluorenbausteinen ist durch die unterschiedliche Verschie-

¹Jede Boronsäuregruppe trägt noch eine freie OH-Gruppe.

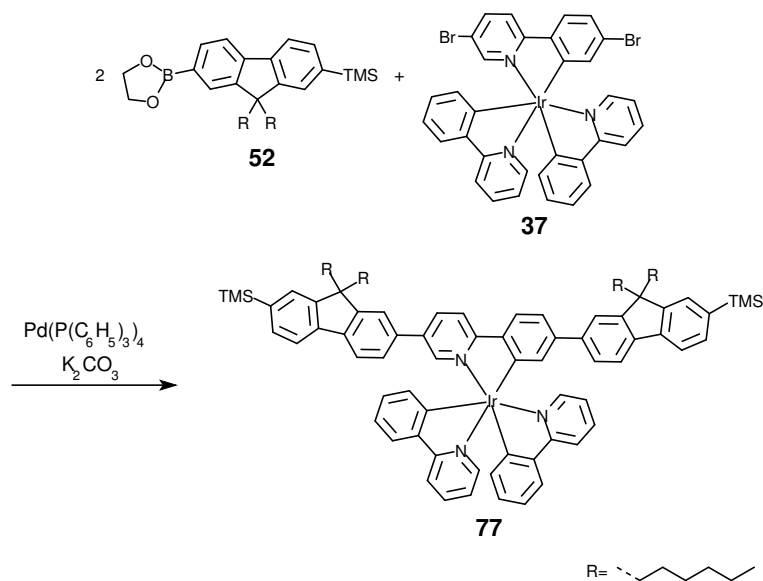


Abbildung 8.2.: Synthese des Lumophors **77** mit TMS-Endgruppen nach der Methode des *sukzessiven Aufbaus* mittels einer Suzuki-Kupplung.

bung der beiden Trimethylsilylgruppen zu erkennen, welche durch den asymmetrischen Komplex verursacht wird.

Ein direkter Nachweis der Anbindung der Fluoreneinheiten an den Iridiumkomplex durch 2D-NMR-Methoden ist mit einem ROESY-Spektrum möglich (Abbildung 8.3). Es zeigen sich entsprechend vier Kreuzsignale zwischen den Fluorenylsignalen bei 7,2 und 7,37 ppm und den Pyridinresonanzen bei 7,9 und 8,03 ppm. Weiterhin sind Kreuzsignale von Absorptionen des Phenylrings des Komplexes bei 6,93 ppm mit Signalen der benachbarten Fluoreneinheit bei 7,14 ppm zu erkennen. Diese Daten belegen zusammen mit der im eindimensionalen Protonenspektrum sichtbaren Aufspaltung der TMS-Gruppen die gelungene beidseitige Anbindung von Fluoreneinheiten an den Iridiumkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37**.

8.1.3. Verlängerung der Fluorenarme des Lumophors **77** um eine Einheit

Der nächste Schritt zum Aufbau des homologen Lumophors **79** entsprechend Abbildung 8.4 bestand in der Substitution der endständigen TMS-Gruppen gegen Iod und einer anschließenden beidseitigen Anbindung eines Fluorenbasteins **52**.

Die Reaktion erfolgte unter literaturüblichen Bedingungen in Methylenchlorid unter Eiskühlung.¹⁴⁶ Das TMS-geschützte Lumophor **77** wurde hierbei unter Eiskühlung mit einem geringen Überschuss an ICl versetzt. Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur wurde anschließend zunächst Natronlauge bis zur Entfärbung

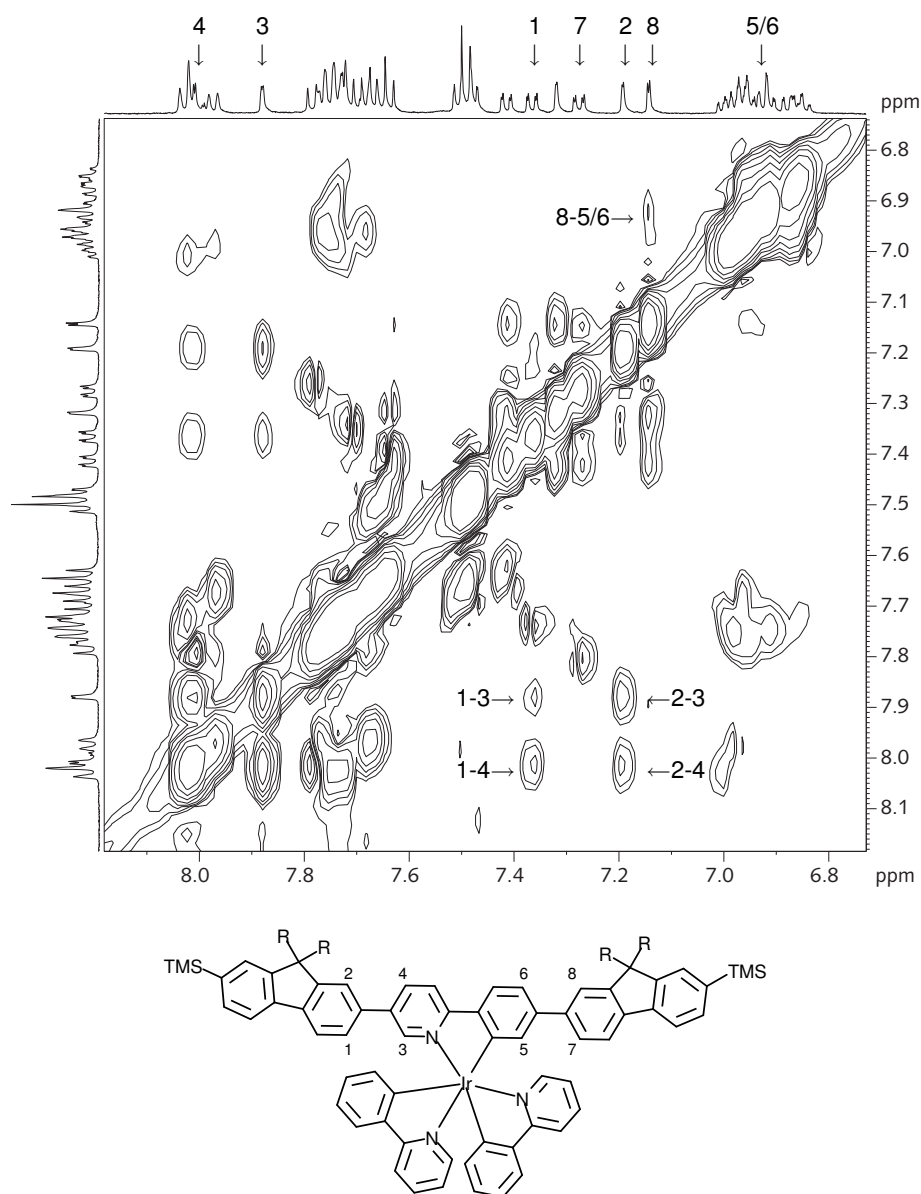


Abbildung 8.3.: Aromatenbereich des ROESY-Korrelationsspektrums des Lumophors **77**. Die Kopplungen der Fluoreneinheiten mit dem benachbarten Pyridin- bzw. Phenylring sind markiert.

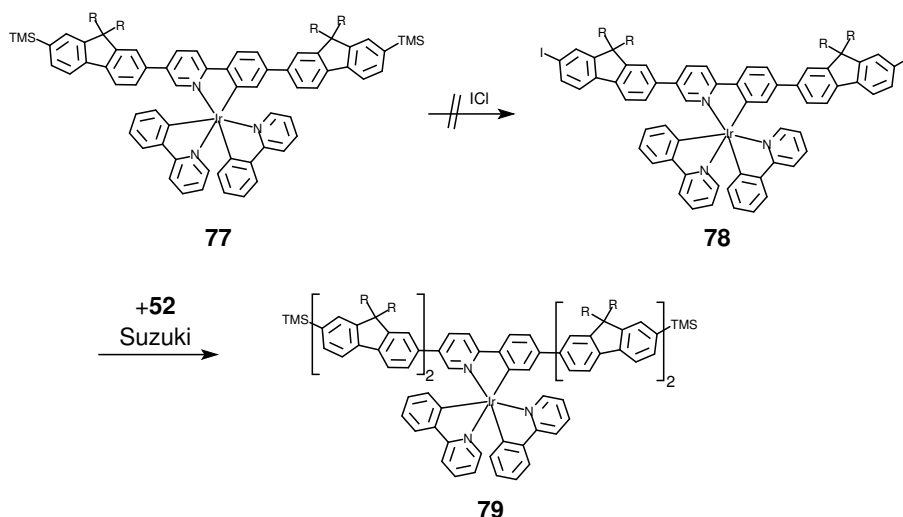


Abbildung 8.4.: Weiteres Vorgehen zur Verlängerung der Fluorenarne durch Entschützen der Kettenenden mittels ICl und anschließende Umsetzung mit 52 unter Suzukibedingungen. Die Verlängerung der Fluorenarne um eine Einheit erwies sich als nicht durchführbar.

zugesetzt und dann die organische Phase separiert, gewaschen, getrocknet und über Kieselgel filtriert. Es zeigte sich jedoch, dass das Abspalten der Trimethylsilylgruppe mit einem geringen Überschuss Iodchlorid (ICl) nicht zum gewünschten Diiod-Lumophor führte: Es konnte nur ein teildesilyliertes bzw. teiliodiertes Produkt in deutlich geringeren Ausbeuten als erwartet erhalten werden. Um die verbleibenden TMS-Gruppen gegen Iod zu ersetzen, wurde die teilweise iodierte Substanz nochmals mit einem Überschuss an ICl umgesetzt. Jedoch konnte bei der nachfolgenden Filtration über Kieselgel kein lumineszierendes Produkt mehr von der Säule eluiert werden. Vermutlich sind der Iridiumkomplex und die Liganden durch das Iodchlorid oxidativ abgebaut worden. Dafür spricht, dass auch die Ausbeute an teiliodiertem Produkt weit unter der eingesetzten Stoffmenge an TMS-geschütztem Lumophor **77** lag.

Eine weitere Möglichkeit, um die TMS-Schutzgruppen in reaktive Endgruppen zu überführen, wäre ein Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen Bromendgruppen durch eine analoge Reaktion mit Brom. Jedoch kann auch hierbei davon ausgegangen werden, dass ein oxidativer Abbau des Komplexes stattfinden würde.

Es hat sich gezeigt, dass die Darstellung der Modelllumophore durch Verlängern der Fluorenarne unter den beschriebenen Bedingungen nicht möglich war, da das Lumophor **77** nicht beständig gegenüber Interhalogenverbindungen wie ICl war. Da bei der Verwendung von Brom anstelle von ICl keine anderen Resultate

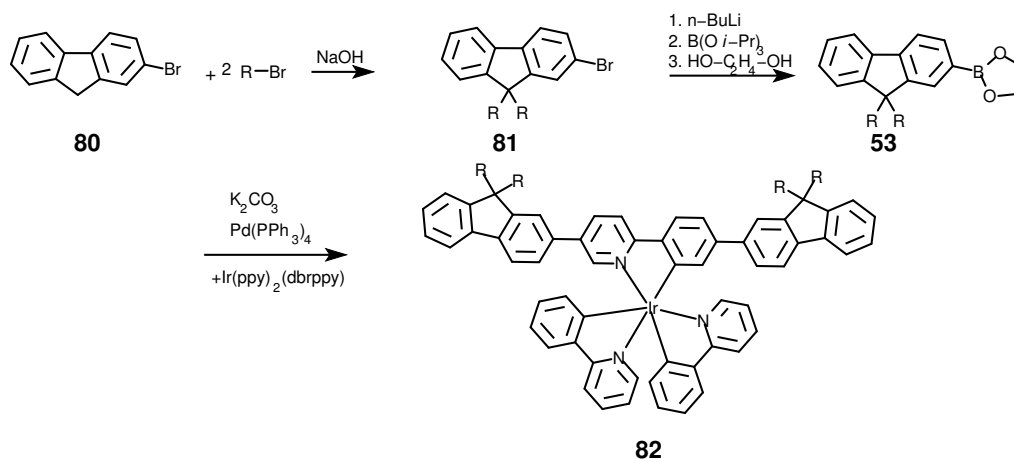


Abbildung 8.5.: Syntheschema zur Darstellung des Modelllumophors Fl-Ir-Fl 82 ausgehend von 2-Bromfluoren 80.

erwartet worden waren, wurde die in Abbildung 8.4 gezeigte Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

8.2. Synthese der Lumophore mittels *konvergentem Aufbau*

8.2.1. Synthese des Lumophors 82

Da sich der Austausch der Trimethylsilylschutzgruppen des Lumophors 77 gegen Iodid in der *sukzessiven Syntheseroute* als nicht durchführbar erwiesen hatte, wurde die in der Retrosynthese in Abschnitt 5.2 als Weg B beschriebene *konvergente Methode* zum Aufbau der Modelllumophore angewendet. Hierzu werden zunächst die Fluorensenarmer synthetisiert, die anschließend an den Iridiumkomplex 37 gekoppelt werden. Als erstes Element in der homologen Reihe wurde das Lumophor 82 entsprechend der in Abbildung 8.5 gezeigten Vorgehensweise synthetisiert

Im ersten Schritt wurde aus 2-Bromfluoren 80 und 1-Bromhexan der Baustein 9,9-Dihexyl-2-bromfluoren 81 synthetisiert. Wegen der hohen Empfindlichkeit von 82 gegenüber Oxidation wurden monoalkylierte Produkte sorgfältig entfernt.¹²⁵ So konnte das 9,9-Dihexyl-2-bromfluoren 81 als farbloses bis schwach gelbliches Öl von höchster Reinheit in einer Ausbeute von 72% erhalten werden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegen das Gelingen der Synthese.

Der Fluorenbaustein 81 wurde mit *n*-Butyllithium bei -78°C lithiiert und anschließend mit Triisopropylborat umgesetzt. Nach Hydrolyse und Entfernen des Solvens wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Die so erhaltene Boronsäure enthielt Kondensationsprodukte aus zwei Boronsäuren. Um

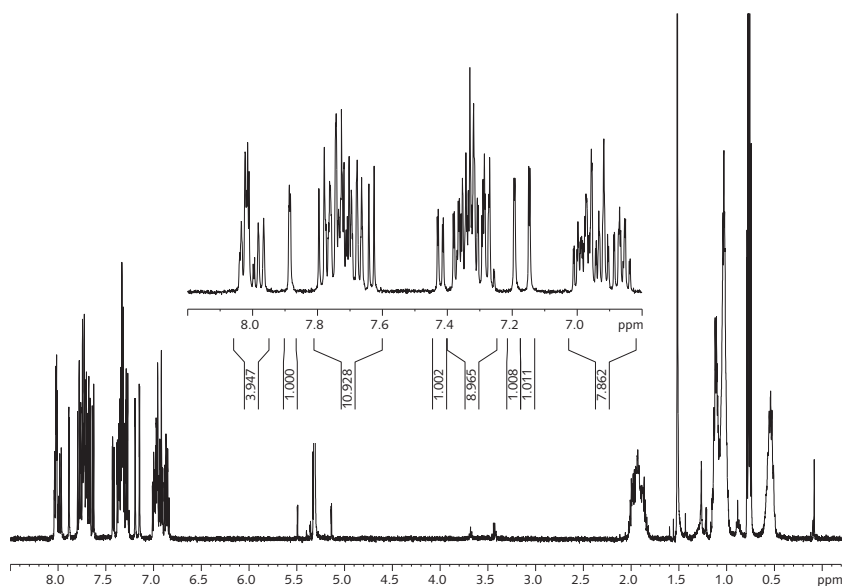


Abbildung 8.6.: Protonenkernelnanzspektrum des Lumophors **82**. Der Aromatenbereich enthält die für die Struktur erwarteten 36 Protonen.

ein definiertes Produkt zu erhalten, wurde die Boronsäure mit einem Überschuss Ethylenglycol in Methylenchlorid unter Rückfluss zum 2-(9,9-Dihexylfluoren)-1,3,2-dioxoborolan **53** (55%, farbloses Öl) umgesetzt. Die erfolgreiche Synthese wird belegt durch das Auftreten eines Singulets mit Integration vier bei 4,42 ppm, das von den Protonen der Ethylengruppe des Boronsäureesters verursacht wird.

Zur Synthese des Lumophors **87** wurden 2,4 Äquivalente des Difluorenborsäureesters **53** mit einem Äquivalent des Iridiumkomplexes Ir(ppy)₂(dbrppy) **37** unter den Bedingungen der Suzukikupplungsreaktion (THF/Wasser, Kaliumcarbonat, Pd(PPh₃)₄, Rückfluss) umgesetzt. Nach drei Tagen wurde die Reaktion abgebrochen. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Toluol extrahiert und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (3/1; v/v) aufgereinigt. Das Modelllumophor **82** konnte in einer Ausbeute von 58% erhalten werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die *n*-Hexylseitenketten in typischer Verschiebung von 2,0, 1,17–0,9, 0,75 und 0,5 ppm mit einer Gesamtintensität von 52 zu erkennen. Der Aromatenbereich enthält erwartungsgemäß 36 Protonen. Das Protonenspektrum des Modelllumophors **82** ist in Abbildung 8.6 gezeigt.

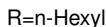


Abbildung 8.7.: Syntheschema der Synthese des Lumophors **87**. Der letzte Schritt, die Synthese des eigentlichen Lumophors **87**, schlug unter Suzukibedingungen fehl.

8.2.2. Synthese des Lumophors 87

Aufbau des Lumophors mittels Suzukikupplung

Der *konvergenten Syntheseroute* folgend musste zunächst der zum Aufbau des homologen Lumophors **87** notwendige Difluorenboronsäureester **86** synthetisiert werden. Entsprechend der in Abbildung 8.7 gezeigten Synthesesequenz wurde das 2-Brom-9,9-dihexylfluoren **83** und das 9,9-Dihexyl-7-trimethylsilyl-2-bromfluoren **54** unter den Bedingungen einer Negishikupplung zum 7-(Trimethylsilyl)-2-(9,9-dihexyl-fluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren **84** umgesetzt. Das Produkt **84** wurde nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als farbloses Öl in einer Ausbeute von 78% erhalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegen die erfolgreiche Synthese.

Im weiteren Verlauf wurde zunächst die TMS-Gruppe gegen Iod ersetzt. Hierzu wurde das TMS-geschützte Difluoren **84** in Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit einer 1M Lösung ICl in Methylenchlorid versetzt. Die Reaktion wurde nach 30

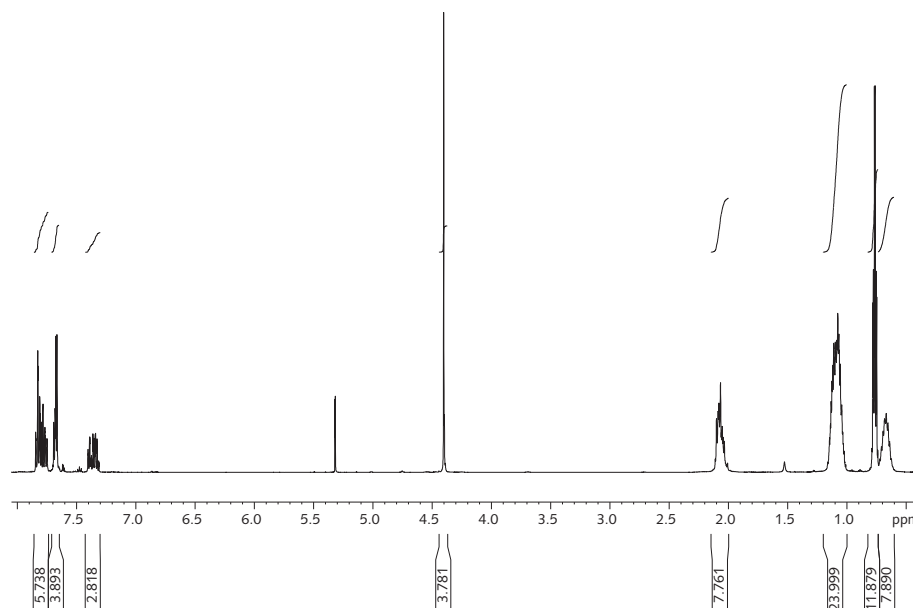


Abbildung 8.8.: Protonenspektrum von 2-(7-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexyl-fluoren-2-yl)-1,3,2-boroxolan **86**.

Minuten durch Zugabe von wässriger Natronlauge abgebrochen. Nach Extrahieren der wässrigen Phase mit Methylenchlorid und Filtration über Kieselgel wurde das Eluat zur Trockne eingengt. Nach kurzem Stehen kristallisierte das erhaltene 7-Iodo-2-(9,9-dihexyl-fluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren **85** als leicht violetter Feststoff aus, welcher direkt weiterverwendet wurde.

Zur Synthese des Boronsäureesters **86** wurde das Iodid **85** in THF gelöst und bei -78°C mit 1,1 Äquivalenten *n*-BuLi versetzt. Nach Zugabe von drei Äquivalenten Triisopropylborat und Rühren über Nacht wurde der entstandene Boronsäureester durch Zugabe von 2 M Salzsäure hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt konnte an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Zur Spaltung von Kondensationsprodukten wurde der Rückstand in Methylenchlorid über Nacht mit Ethylenglycol verestert. Nach Entfernen des Lösemittels konnte 2-(7-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexyl-fluoren-2-yl)-1,3,2-dioxoborolan **86** als farbloses Harz in einer Ausbeute von 52% erhalten werden.

Im in Abbildung 8.8 dargestellten ^1H -NMR-Spektrum der Boronsäure **86** sind im Aromatenbereich von 7,9–7,3 ppm Absorptionen zu erkennen, welche von den 13 aromatischen Fluorenprotonen des Difluorensystems **86** verursacht werden. Das Singulett bei 4,4 ppm hat seinen Ursprung in der Ethylenbrücke des Boronsäureesters. Der Aliphatenbereich zeigt bei $\delta=2,1$ (H1), 1,1 (H3–5), 0,8 (H6) und 0,7 ppm (H2) die typischen Signale von aliphatischen *n*-Hexylketten. Im (nicht

abgebildeten) ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich 20 Signale, wovon 12 tertiären Kohlenstoffen zugeordnet werden können. Der Aliphatenbereich zeigt die sechs Kohlenstoffe der Seitenketten.

Zur Darstellung des Lumophors **87** wurden 2,4 Äquivalente des Dioxaborolans **86** mit einem Äquivalent des Iridiumkomplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** unter Suzukikupplungsbedingungen in einem THF-Wasser-Gemisch mit Kaliumcarbonat als Base und unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator umgesetzt. Nach drei Tagen Reaktionszeit erfolgte der Reaktionsabbruch. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert. Das Lösemittel wurde anschließend entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt.

Zur Charakterisierung des erhaltenen Produktes wurde ein ^1H - sowie ein 2D-ROESY-NMR-Spektrum aufgenommen. Unerwarteterweise werden die Resonanzen im Aromatenbereich des Protonenspektrums von lediglich 35 Wasserstoffatomen verursacht. Für das Lumophor **87** wären 48 Protonen zu erwarten gewesen. Dieses lässt den Schluss zu, dass lediglich eine Difluorenboronsäure **86** mit dem Irididiumkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbppy})$ **37** reagiert hat. Die Frage, ob das phenylständige oder das pyridinständige Bromid des Iridiumkomplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** reagiert hat, kann mittels des in Abbildung 8.9 dargestellten ROESY-Spektrums beantwortet werden. Es zeigen sich Kreuzsignale einer Resonanz eines Fluorenprotons bei 7,1 ppm mit Resonanzen bei 7,78 und 7,9 ppm, welche von Protonen des Pyridinringes des Komplexes verursacht werden. Hingegen sind keine Wechselwirkungen von fluorenständigen Protonen mit Protonen des formal anionischen Phenylringes im Bereich von 7,0–6,8 ppm zu erkennen. Die Anbindung der Difluoreneinheit erfolgte somit ausschließlich über das pyridinständige Bromid des Iridiumkomplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37**.

Das phenylständig Bromid besitzt vermutlich wegen des Elektronenüberschusses durch die Metall-Kohlenstoffbindung gegenüber der *Oxidativen Addition* bei palladiumkatalysierten Reaktionen eine deutlich geringere Reaktivität als das pyridingebundene Bromid. Dieses Verhalten konnte auch bei dem mittels SUZUKI-Reaktion hergestellten Polymer **33**-(10%) beobachtet werden. Der Komplex reagiert hierbei ebenfalls als monofunktionales Endcappingreagenz und führte somit zu unerwartet niedrigen Molmassen (siehe hierzu Abschnitt 6.3.4).

Aufbau des Lumophors mittels Stillekupplung

Da die Darstellung des Lumophors **87** mittels Suzukikupplung fehlschlug, musste eine reaktivere Kreuzkupplungsmethode gewählt werden, die eine Kupplung bei der Bromide des Iridiumkomplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** ermöglicht. Um sowohl die *Oxidative Addition* des Katalysatorkomplexes in die Ligand-Bromid-Bindung

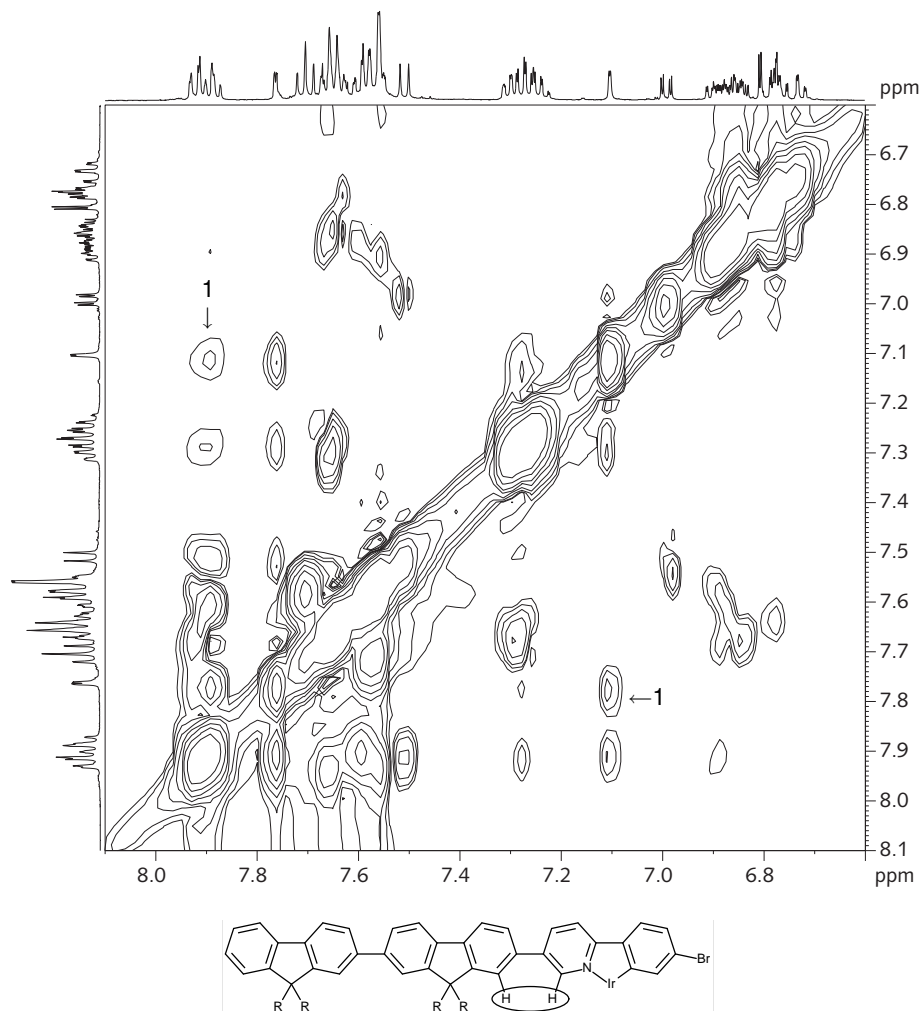


Abbildung 8.9.: Aromatischer Bereich des ROESY-Korrelationsspektrums des nur einseitig umgesetzten Iridiumkomplexes $\text{Ir(ppy)}_2(\text{dbppy})$ **37** mit dem Difluorenboronsäureester **86**. Die markierten Kreuzsignale belegen die Anbindung ausschließlich über den Pyridinring.

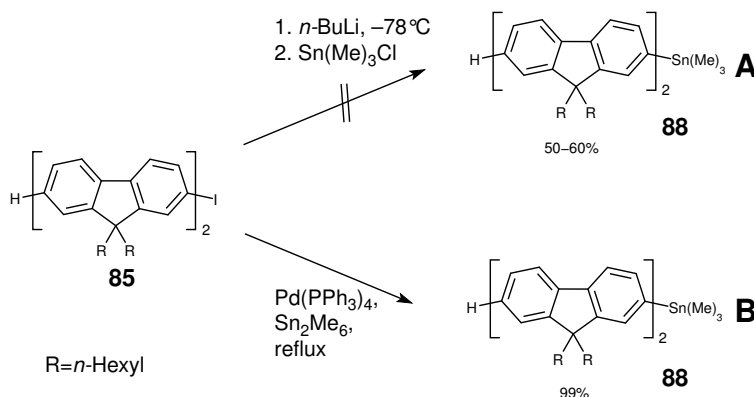


Abbildung 8.10.: Synthesewege zum 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-trimethylstannyl-9,9-dihexyl-fluoren **88**

zu begünstigen als auch eine *Transmetallierung* der Metallorganylkomponente zu erleichtern, wurde für die Darstellung des Lumophors **87** die Kreuzkupplung nach STILLE mit einem $\text{Pd}[\text{As}(\text{Ph})_3]_4$ -Katalysatorkomplex gewählt.

Zur Darstellung des für die Stillekupplung benötigten Zinnorganyls 2-(9,9-Dihexyl-fluoren-2-yl)-7-trimethylstannyl-9,9-dihexylfluoren **88** wurde das Ioddifluoren **85** mit $n\text{-BuLi}$ bei -78°C lithiiert und anschließend Trimethylchlorstannan zugegeben (Abbildung 8.10; Weg A). Eine NMR-Analyse des Rohproduktes zeigte, dass lediglich zwischen 50 und 60% des eingesetzten Ioddifluorens **85** zum gewünschten Stannan **88** reagiert hatten. Dies entspricht in etwa den Literaturwerten. Eine Aufreinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie war wegen der Instabilität des Zinnorganyls **88** nicht möglich. Da die Art der Nebenprodukte nicht identifizierbar war, wurde von einer Verwendung des Rohproduktes als Edukt zur Synthese des Lumophors **87** abgesehen.

Eine schonende Methode zur Darstellung von Zinnorganylen ist die palladium-katalysierte Einführung einer Trialkylstannylfunktion mit Hexaalkyldistannanen als Zinnquelle. Die Ausbeuten hierbei liegen je nach verwendetem Lösemittel zwischen 70% (Toluol/Xylol) und 99 Prozent (Dioxan). Bei der Synthese des Zinnorganyls **88** nach dieser Methode wurde das Ioddifluoren **85** in entgastem 1,4-Dioxan gelöst und mit zwei Äquivalenten Hexamethyldistannan und 2 Mol% Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(o) zwei Tage lang unter Rückfluss umgesetzt (Abbildung 8.10; Weg B). Das Lösemittel wurde entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und mit Neutralpuffer dreimal gewaschen. Das Lösemittel wurde entfernt und das so erhaltene Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Gemäß ^1H -NMR-Spektrum beträgt der Umsatz nahezu 100%. Es treten mit Ausnahme von Triphenylphosphin/Triphenylphosphinoxid keine weiteren Verunreinigungen auf, sodass die Substanz ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet wurde.

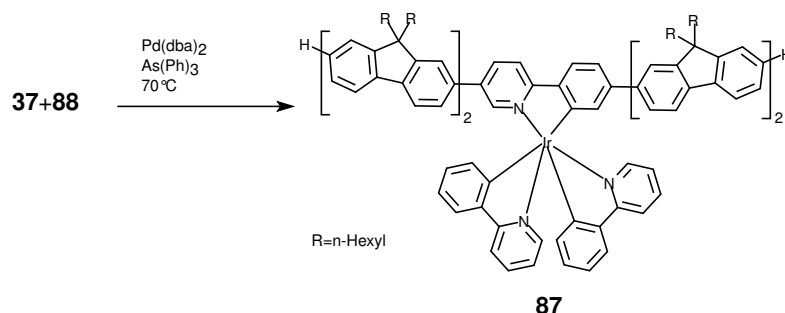


Abbildung 8.11.: Synthese des Lumophors **87** aus dem Stannan **88** und dem Iridiumkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** mittels Stillekupplung. Das Katalysatorsystem wurde auf Erleichterung der oxidativen Addition hin gewählt.

Zur Herstellung des Lumophors **87** wurden 2,2 Äquivalente des oben beschriebenen Stannans **88** mit dem Iridiumkomplex $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** in 1,4-Dioxan bei 70°C unter den Bedingungen einer Stillekupplung zur Reaktion gebracht. Als Katalysatorsystem wurde anstelle des üblichen $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Komplexes ein Triphenylarsin-palladium(o)-Komplex verwendet. Die Bildung erfolgte *in-situ* aus einem $\text{Pd}(\text{dba})_2$ -Precursorkomplex mit zwei Äquivalenten Triphenylarsin.

Nach siebentägigem Erhitzen bei 70°C wurde die Reaktion abgebrochen, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Zur Entfernung von Zinnverbindungen und Palladiumresten wurde mit 2M Salzsäure und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat als Eluent säulenchromatographisch aufgereinigt. Zur Charakterisierung wurden von dem erhaltenen Produkt ^1H - und 2D-ROESY-NMR-Spektren gemessen. Es zeigte sich, dass es sich bei dem isolierten Produkt um das gleiche Monokupplungsprodukt handelte, welches auch bei der Kupplungsmethode nach SUZUKI entstanden war.

Um die Frage zu klären, ob das Bromid am Phenylring für eine *oxidative Insertion* zu unreaktiv ist oder ob die Kupplung durch (sterische) Hinderung beim *Transmetallierungsschritt* verhindert wird, wurde von dem erhaltenen Monokupplungsprodukt ein LDI-Massenspektrum aufgenommen (Abbildung 8.12). Sollte der Komplex für eine *oxidative Insertion* zu unreaktiv sein, müssten im Massenspektrum entsprechende Signale des bromidhaltigen Monokupplungsproduktes zu finden sein. Im Falle einer erfolgten Insertion würde das Bromatom des Monokupplungsproduktes gegen einen Wasserstoff ausgetauscht.

Das gemessene Spektrum ist in Abbildung 8.12 dargestellt und zeigt einen Peak bei 1397 m/z, der der Masse des bromhaltigen Monokupplungsproduktes entspricht. Ein weiterer Peak bei 1319 m/z stammt vom debromierten Fragment

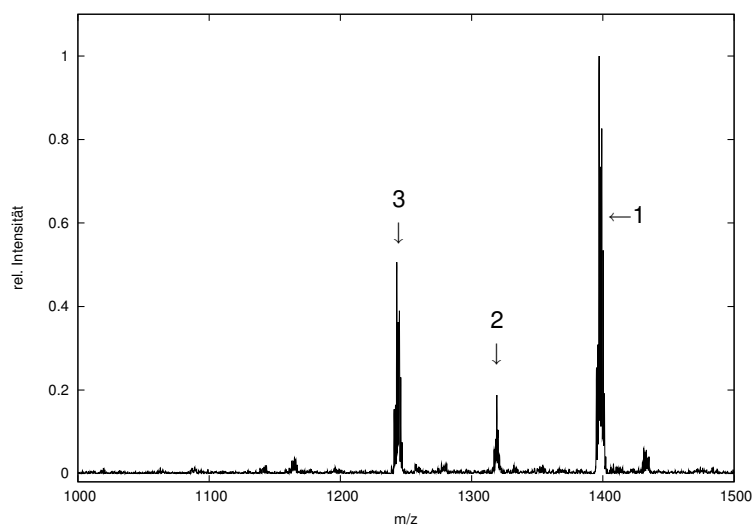


Abbildung 8.12.: Das LDI-Massenspektrum des einseitig gekoppelten Iridiumkomplexes Fl-Fl-Ir-Br von 1000–1500 m/z belegt die geringe Reaktivität bezüglich der oxidativen Addition. Fragment 1: 1397 m/z $\text{Ir}(\text{Fl-Fl-ppy-Br})(\text{ppy})_2^+$; Fragment 2: 1319 m/z $\text{Ir}(\text{Fl-Fl-ppy})(\text{ppy})_2^+$; Fragment 3: 1245 m/z $\text{Ir}(\text{Fl-Fl-ppy-Br})(\text{ppy})^+$.

(m/z : 1397–Br). Das Signal bei 1245 m/z kann auf den bromidhaltigen Komplex unter Verlust eines Phenylpyridinliganden zurückgeführt werden. Es tritt weiterhin kein Signal bei 1176 m/z auf, was das Vorhandensein eines protonierten Komplexes beweisen würde. Anhand des Massenspektrums konnte gezeigt werden, dass das phenylständige Bromid des Iridiumkomplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** unter den gewählten Bedingungen nicht zu palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen fähig ist.

Anhand der beschriebenen Versuche zeigt sich, dass die beiden Bromatome des Komplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** eine unterschiedliche Reaktivität bei palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen besitzen. Dieses Verhalten lässt sich auf den Elektronenüberschuss des formal anionischen Phenylringes des Komplexes zurückführen. Es hat sich gezeigt, dass die üblichen Palladiumkatalysatoren für eine erfolgreiche Kupplung dieses Bromatoms nicht reaktiv genug sind.

Syntheseroute via Komplexierung

Nachdem mehrere palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionsmethoden zur Darstellung des Lumophors **87** gescheitert waren und nur zu Monokupplungsprodukten führten, wurde versucht, das Lumophor mittels des in der Retrosynthese in Abschnitt 5.2 gezeigten Syntheseweges *C* herzustellen. Die in Abbildung

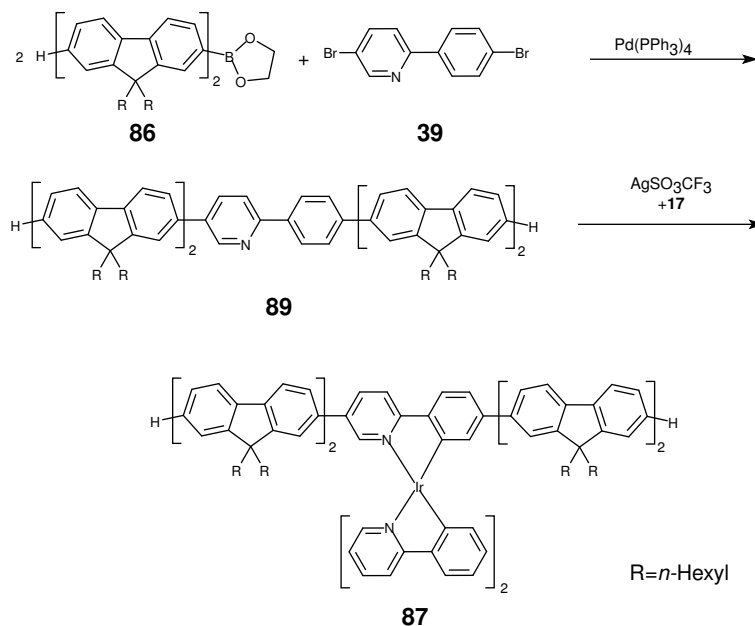


Abbildung 8.13.: Synthese des Liganden **89** via Suzukikupplung und des Lumophors **87** mittels Metallierung des Precursorkomplexes Tetrakis-(2-phenylpyridin- C^2, N^1)(μ -dichloro)diiridium **17** mit dem Liganden **89**.

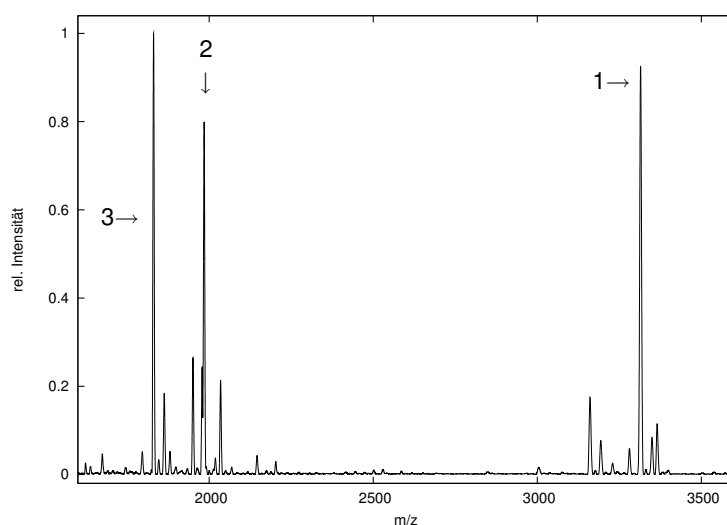


Abbildung 8.14.: Das LDI-Massenspektrum des Lumophores **87** belegt das Gelingen der Komplexbildung. Fragment 2: 1986 m/z, Molpeak $\text{Ir}(\text{Fl-Fl-ppy-Fl-Fl})(\text{ppy})_2^+$; Fragment 3: 1831 m/z $\text{Ir}(\text{Fl-Fl-ppy-Fl-Fl})(\text{ppy})^+$. Bei Fragment 1 (3313 m/z) handelt es sich um das Ligandenaustauschprodukt $\text{Ir}(\text{Fl-Fl-ppy-Fl-Fl})_2(\text{ppy})$, welches durch die Laseranregung entstand.

8.13 zeigte alternative Synthesesequenz sah zunächst vor, den Liganden **89** ausgehend von dem Difluorenboronsäureester **86** und dem 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** mittels SUZUKI-Kupplung zu synthetisieren. Anschließend sollte eine Komplexierung des Liganden **89** nach der Methode von GÜDEL¹¹⁹ mit dem μ -Chloro-Precursoriridiumkomplex **17** und Silbertriflat zum gewünschten Lumophor **87** führen.

Der geplanten Route zur Synthese des Lumophors **87** folgend, musste zuerst der benötigte Ligand **89** synthetisiert werden. Dazu wurden 2,4 Äquivalente des Boronsäureesters **86** mit einem Äquivalent 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridins **39** unter Suzukibedingungen in einem THF/Wasser-Gemisch mit Kaliumcarbonat als Base und $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_4$ als Katalysator umgesetzt. Nach drei Tagen wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert und das Lösemittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel konnte der Ligand **89** in einer Ausbeute von 90% erhalten werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Gelingen der Reaktionssequenz. Die farblose, amorphe Substanz wird allerdings an der Luft rasch oxidiert, was sich durch eine Gelbfärbung und eine bathochrome Verschiebung der Emissionsfarbe von blau nach grün bemerkbar macht.

Zur Darstellung des Lumophors **87** wurde der Ligand **89** mit vier Äquivalenten des μ -Chloro-Precursorkomplexes **17** und acht Äquivalenten Silbertriflat in entgastem Ethoxyethanol bei 100°C umgesetzt. Nach 24 h wurde die Reaktionsmischung abkühlen gelassen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Mittels Flashchromatographie an Kieselgel konnte das Produkt durch Gradientelution mit Hexan/Ethylacetat (100/1:v/v) auf Hexan/Ethylacetat (1/1:v/v) aufgereinigt werden. Wegen der geringen Menge wurde die Ausbeute nicht bestimmt.

Das Gelingen der Synthese des Lumophors **87** wurde mittels LDI-Massenspektroskopie belegt. Im Spektrum in Abbildung 8.14 zeigt sich dies durch den Molpeak des Lumophors **87** bei 1986 m/z und das Auftauchen des typischen Fragmentes unter Verlust eines Phenylpyridinliganden bei 1831 m/z. Das gezeigte Fragment bei 3313 m/z zeigt einen durch Ligandaustausch erzeugten Komplex $\text{Ir}(\text{Fl}_2\text{-ppy-Fl}_2)_2(\text{ppy})$, welcher durch die Laseranregung bei der Messung gebildet wurde.

8.3. Optische Eigenschaften der Lumophore

Neben erfolgreichen Wegen zur Synthese der einzelnen Emissionslumophore waren vor allem ihre optischen Eigenschaften von Interesse. Die zentrale Frage war, wie sich die Verlängerung der Fluorenarme in der homologen Reihe der Lumo-

phore auf die Absorptions- und Lumineszenzspektren auswirken würde.

8.3.1. UV/Vis- und Photolumineszenzspektren der Lumophore 82 und 87

In Abbildung 8.15 sind die Absorptions- und Photolumineszenzspektren der beiden Lumophore 82 und 87 dargestellt.

Im Absorptionsspektrum des Lumophors 82 sind deutlich die typischen Fluorenabsorptionen bei 240 nm und 355 nm zu erkennen. Die Bande bei 240 nm überlagert dabei mit der kurzwelligen Absorption des $^1\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges des Iridiumkomplexes. Dadurch fällt diese deutlich breiter aus als bei reinem Fluoren. Die Bande bei 290 nm wird ebenfalls vom $^1\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Komplexes verursacht. Bemerkenswert gut zu erkennen sind die stufenartig verlaufenden Absorptionsbanden der $^1\text{MLCT}$ - und $^3\text{MLCT}$ -Übergänge. Der Grund für die starken MLCT-Absorptionen liegt in der starken energetischen Kopplung der $\pi \rightarrow \pi^*$ und MLCT-Übergänge, welche für C²,N-kordinierte Iridiumkomplexe typisch ist^{141,143} und dem durch die angebundenen Fluoreneinheiten stark vergrößerten π -Elektronensysteme der koordinierten Liganden.

Das Absorptionsspektrum von Lumophor 87 zeigt ebenfalls die charakteristischen Fluorenbanden bei 230 und 375 nm. Die Absorptionsbanden der $^1\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei 290 nm fallen jedoch aufgrund des höheren Fluorenanteils schwächer aus. Weiterhin sind die $^1\text{MLCT}$ - und $^3\text{MLCT}$ -Absorptionen bis 520 nm als Stufen zu erkennen. Hierbei ist die Kante der $^1\text{MLCT}$ -Bande wegen der gegenüber Lumophor 82 um 20 nm auf 375 nm rotverschobenen Fluorenabsorption weniger ausgeprägt.

Das UV/Vis-Spektrum des Lumophors 87 weist deutliche Ähnlichkeiten zu den UV/Vis-Spektren der Koordinationspolymere 27 auf. Diese sind neben den charakteristischen Fluorenabsorptionen die ähnlich strukturierten MLCT-Absorptionsbanden bis 520 nm. Es zeigt sich jedoch, dass die intensivste Absorption bei 372 nm im Vergleich zum Polymerspektrum um 10 nm ins Blaue verschoben ist. Dies zeigt, dass es sich bei dem Lumophor noch 87 nicht ganz um das gesuchte Modelllumophor handelt, welches in den Komplexpolymeren 27 für die Emissionsfarbe verantwortlich ist.

Die Emissionsspektren der beiden Lumophore sehen sich deutlich ähnlicher bezüglich Lage und Form der Emissionsbanden als dies bei den Absorptionsspektren der Fall war. Das Emissionsmaximum des Lumophors 82 liegt bei 582 nm, beim Lumophor 87 bei 592 nm. Dieser bathochrome Shift um 10 nm wird durch die Verlängerung des π -Elektronensystem des Liganden um jeweils zwei Fluoreneinheiten erreicht. Es zeigt sich weiterhin, dass das Emissionsmaximum des Lumophors 87 ca. acht bis zehn Nanometer unterhalb des Emissionsmaximums der Komplexpolymere 27 liegt. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass es sich beim

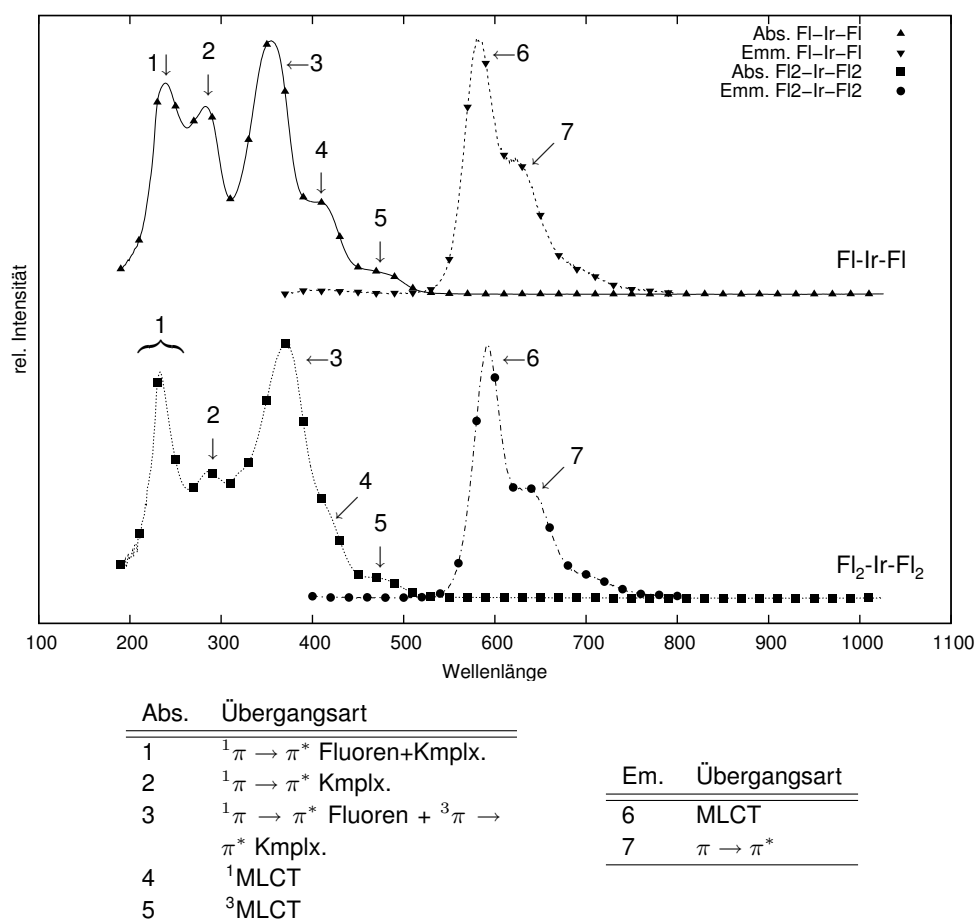


Abbildung 8.15.: Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Lumophore **82** (oben) und **87** (unten) in Methylenchlorid. Man erkennt deutlich, wie sich mit zunehmendem Fluorenteil das Spektrum stark dem der komplexhaltigen Polyfluorene annähert.

Lumophor **87** noch nicht um die perfekte Modellverbindung handelt, welche das Emissionsspektrum der Komplexpolymere **27** ideal beschreibt.

Wie bei den Koordinationspolymeren tritt auch bei den Photolumineszenzspektren der Lumophore **82** und **87** die charakteristische bathochrom zum Maximum verschobene Schulter auf. Diese erfährt ebenso wie das Emissionsmaximum mit zunehmender Anzahl an Fluoreneinheiten einen bathochromen Shift von 625 auf 640 nm.

Die Zuordnung der jeweiligen Emissionsbanden zu ihrem Ursprung erfolgte anhand der zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen des Polymers **27**. So können die breiten Banden bei 582 nm (Lumophor **82**) und 592 nm (Lumophor **87**) den $^3\text{MLCT}$ -Übergängen zugeordnet werden. Die Schulter bei 624 nm (Lumophor **82**) und bei

640 nm (Lumophor **87**) haben ihren Ursprung in den $^3\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen.

Die Größe des bathochromen Shiftes des Emissionsmaximums der Modelllumophore beträgt pro zusätzlicher Fluoreneinheit 10 nm. Im Absorptionsmaximum verschiebt sich die intensivste Bande pro verlängerter Fluoreneinheit um 20 nm. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten der Lumophore **82** und **87** mit denen der Komplexpolymere **27** führt deshalb zu dem Schluss, dass das eigentliche Lumophor innerhalb der Komplexpolymere **27**, welches die Emissionsfarbe maßgeblich bestimmt, sich über jeweils drei Fluoreneinheiten auf beiden Seiten des copolymerisierten Iridiumkomplexes erstreckt. Ein endgültiger Nachweis dieser Vermutung kann durch Synthese einer entsprechenden Modellverbindung in zukünftigen Arbeiten erbracht werden.

9. Zusammenfassung

Das primäre Ziel im Rahmen dieser Arbeit war es, neuartige triplettemitterhaltige konjugierte Polymere auf der Basis von Polyfluoren herzustellen und deren optische Eigenschaften zu charakterisieren.

Als erster Teilschritt war die Darstellung von heteroleptisch koordinierten Iridiumkomplexen als Monomerbaustein zu bewältigen. Iridiumkomplexe mit unterschiedlichen, auf 2-Phenylpyridin basierenden Liganden waren zu Beginn dieser Arbeit in der Literatur unbekannt, so dass eine leistungsfähige Synthesestrategie zu ihrer Herstellung erarbeitet werden musste. In Abbildung 9.1 ist das Syntheschema der Monomerkomplexe dargestellt. Die Synthese des polymerisationsfähigen bifunktionalen Liganden 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin **39** gelang durch Adaption eines literaturbekannten Verfahrens nach TILLEY. Die weitere Umsetzung mit einem μ -Chloro-Precursorkomplex **17** nach GÜDEL erlaubte die gezielte Herstellung des heteroleptisch koordinierten Monomerkomplexes **37**. Da es sehr einfach möglich war, die μ -Chloro-Precursorkomplexe mit einer Reihe strukturell unterschiedlicher Liganden herzustellen, erschien so die Darstellung einer Vielzahl an Monomerkomplexen möglich. Es konnte jedoch neben dem Komplex **37** als weiterer Monomerkomplex lediglich Ir(dfppy)₂(dbrppy) **58** auf diesem Syntheseweg hergestellt werden. Versuche, analoge Komplexe mit 1-Phenylpyrazolen

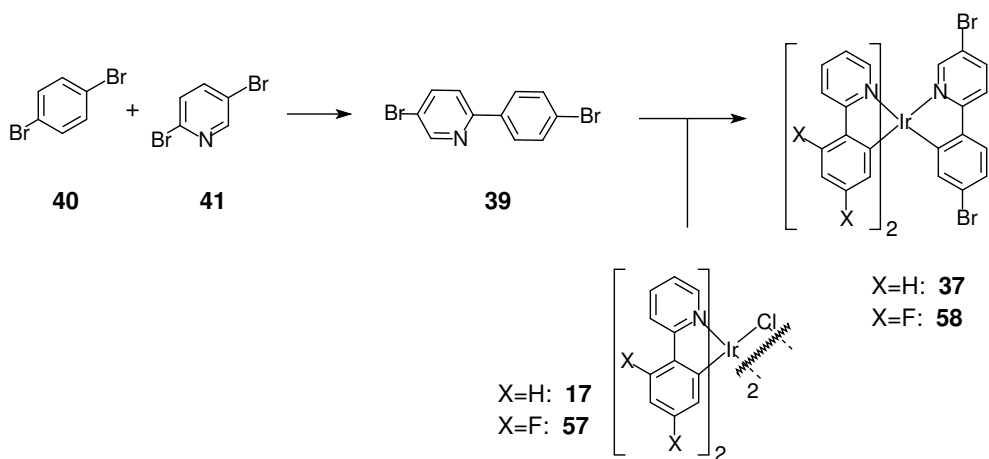


Abbildung 9.1.: Die in dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute zur Darstellung von heteroleptisch koordinierten Iridiumkomplexen.

oder methoxysubstituierten 2-Phenylpyridinen zu erhalten, schlugen fehl. Ebenso führten Versuche, die gewünschten Verbindungen über eine alternative Syntheseroute zu synthetisieren nicht zum Erfolg.

Die so erhaltenen Monomerkomplexe wurden anschließend unter Anwendung übergangsmetallkatalysierter Kupplungsreaktionen nach YAMAMOTO mit entsprechenden Fluorenmonomerbausteinen polymerisiert und die Polymere mittels NMR-Spektroskopie sowie mit Größenausschlusschromatographie untersucht. Das Syntheschema ist in Abbildung 9.2, Weg A dargestellt. Es zeigte sich, dass die Copolymerisation der Monomerkomplexe und Dibromfluorene unter diesen Bedingungen zu den gewünschten hochmolekularen Verbindungen **27** und **28** führte. Weiterhin wurden die Monomerkomplexe unter den Bedingungen nach SUZUKI mit Dibromfluorenen und Dialkylphenylendiboronsäuren polymerisiert (Abbildung 9.3) und die Produkte NMR-spektroskopisch und größenausschlusschromatographisch analysiert. Es stellte sich dabei heraus, dass bei der Polymerisation unter SUZUKI-Bedingungen lediglich Produkte mit geringen Molmassen entstanden waren. Der Grund hierfür war, dass die beiden Bromfunktionalitäten der Monomerkomplexe unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Dies führt dazu, dass diese als Endcappingreagenz fungieren und somit die Polymerisationsgrade drastisch begrenzen. Durch die Synthese einer Modellspezies konnte weiterhin dargestellt werden, dass eine Reaktion unter üblichen SUZUKI-Bedingungen nur mit dem pyridylständigen Bromid möglich ist.

Parallel zu der beschriebenen Methode zur Darstellung von triplettemitterhaltigen Komplexpolymeren wurde im Rahmen dieser Dissertation eine polymeranaloge Syntheseroute erarbeitet (Abbildung 9.2, Weg B). Diese sah die Herstellung von komplexfreien, aber ligandhaltigen Precursorpolymeren **32** vor. Als Comonomereinheit enthalten diese Polymere eine unkomplexierte Phenylpyridingruppe. Die Precursorpolymere konnten dann mit dem μ -Chloroiridiumkomplex **17** in einem letzten Schritt zum Komplexpolymer **27** umgesetzt werden. Sowohl die Precursorpolymere als auch das aus diesen resultierende Komplexpolymer wurden NMR-spektroskopisch sowie mittels Größenausschlusschromatographie untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass bei der polymeranalogen Komplexbildung lediglich die Hälfte aller freien Ligandeneinheiten im Precursorpolymer besetzt wurde.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere wurden eingehend bezüglich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Die Komplexpolymere zeigen im Photolumineszenzspektrum eine breite orangefarbene Emissionsbande im Bereich 500–700 nm, die ihren Ursprung im copolymerisierten Komplex hat. Sowohl die Variation des Komplexgehaltes im Polymer als auch strukturelle Modifikationen an den Liganden des Iridiumkomplexes haben dabei keinerlei Einfluss auf das Emissionsspektrum. Ebenso zeigen die Photolumineszenzspektren der mittels po-

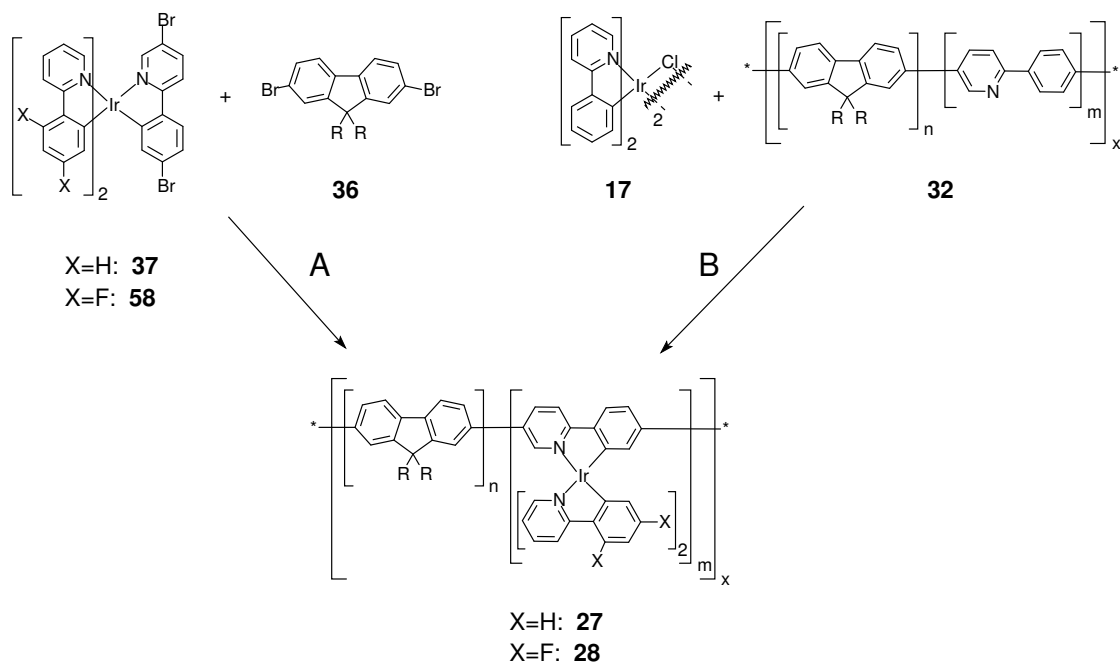


Abbildung 9.2.: Syntheschema für die Darstellung der Komplexpolymeren **27** und **28**. Weg A: Direkte Route mittels Kupplung nach YAMAMOTO, Weg B: Polymeranaloge Route.

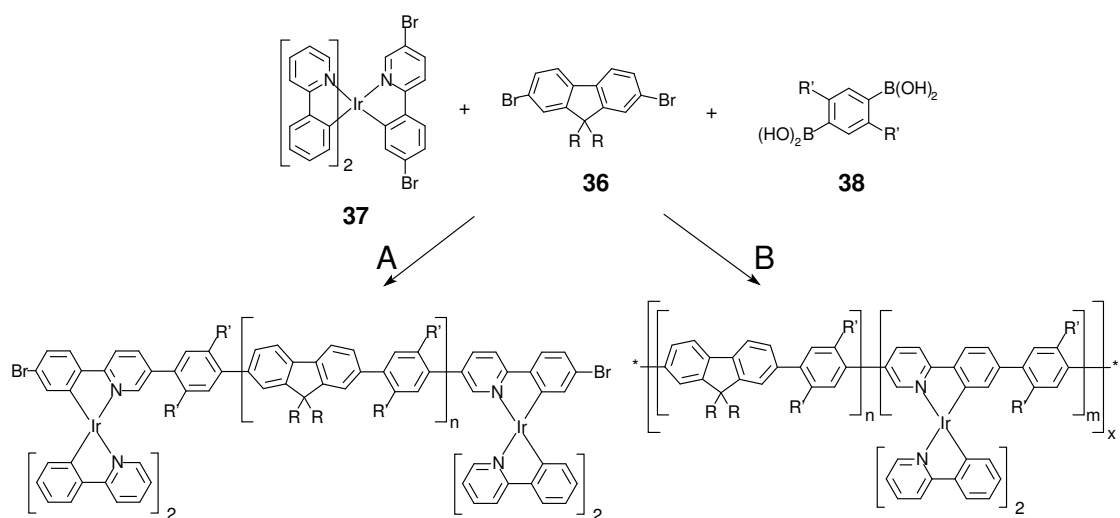


Abbildung 9.3.: Tatsächlicher (Weg A) und erwarteter (Weg B) Reaktionsverlauf zum Komplexpolymer **33** mittels Kupplung nach SUZUKI. Der Iridiumkomplex fungiert als Endcappingreagenz und begrenzt somit die erreichbaren Polymerisationsgrade.

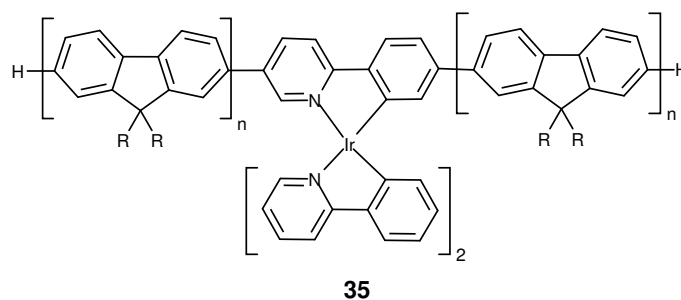


Abbildung 9.4.: Allgemeine Struktur eines Lumophors. Durch die Verlängerung des π -Elektronensystems eines Liganden dominiert dieser das Lumineszenzspektrum der Verbindung.

lymeranaloger Komplexierung erhaltenen Komplexpolymere keinen Unterschied zu den Spektren der auf anderen Synthesewegen erhaltenen Metallopolymere. Die Frage, ob dies auch im OLED-Devicebetrieb der Fall sein würde, konnte bislang nicht geklärt werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde versucht, die für die Emissionsfarbe der Koordinationspolymere verantwortliche Substruktur, das sogenannte Lumophor, systematisch aufzubauen. Überlegungen im Hinblick auf dessen mögliche Struktur führten zu der in Abbildung 9.4 dargestellten allgemeinen Formel.

In einem ersten Ansatz wurde versucht, die Modelllumophore durch schrittweise Verlängerung der Fluorenarme darzustellen. Durch SUZUKI-Reaktion des Iridiumkomplexes $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ **37** mit einem entsprechenden Fluorenbaustein konnte das erste Lumophor der Reihe mit $n=1$ erfolgreich synthetisiert werden. Jedoch war eine weitere Verlängerung der Fluorenarme zum nächsten Homologen mit $n=2$ nicht möglich, da sich die Verbindung unter den Bedingungen der Folgereaktion zersetzt hatte.

In einer alternativen Strategie wurde daraufhin versucht, den Komplex **37** durch Kupplung mit Bausteinen mit entsprechender Anzahl n an Fluorenssegmenten direkt zum jeweiligen homologen Lumophor umzusetzen. Auch bei dieser Route konnte lediglich das kleinste Homologe mit $n=1$ erhalten werden. Bei Kupplungsversuchen mit mehrgliedrigen Fluorenbausteinen erwies sich eine Bromfunktionalität des Komplexes als zu reaktionsträge gegenüber palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.

Die erfolgreiche Synthese des homologen Lumophors mit $n=2$ gelang durch Komplexierung eines mit Fluorenarmen entsprechender Gliederanzahl substituierten Phenylpyridinliganden mit dem μ -Precursorkomplex **17**.

Die spektroskopische Charakterisierung der Modelllumophore zeigte erwartungsgemäß einen bathochromen Shift des emittierten Spektrums mit zunehmender Anzahl an Fluoreneinheiten. Jedoch weist das Emissionsmaximum der

Komplexpolymere der Struktur von **27** eine geringfügige Abweichung gegenüber dem Spektrum des größten hergestellten Modelllumophors $n=2$ auf. Dies lässt den Rückschluss zu, dass das in den Polymeren aktive Lumophor jeweils drei Fluoreneinheiten auf beiden Seiten um den Komplex umfasst.

A. Experimenteller Teil

A.1. Material und Methoden

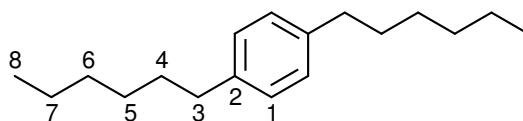
Alle verwendeten Chemikalien und Reagenzien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Fluka, Lancaster, Sigma-Aldrich oder Strem bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Lösemittel wurden von den Firmen Acros oder Sigma-Aldrich wenn nicht anders vermerkt in HPCL-Qualität angewendet. Bei der Verwendung von absoluten Lösemitteln wurden diese im Falle von Hexan, Diethylether, THF, und Toluol über Natrium/Benzophenon getrocknet und vor Benutzung frisch destilliert. Zum Entgasen wurden die Lösemittel im Flüssig-Stickstoffbad unter Ölpumpenvakuum eingefroren, langsam aufgetaut und mit Stickstoff oder Argon begast. Reaktionen unter Schutzgas wurden unter Anwendung von Schlenktechniken in Argon 4.8 oder Stickstoff 4.6 durchgeführt.

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte entweder mit einem *Bruker AC 300* mit 300 MHz im Protonen- und 75 MHz im Kohlenstoffkanal oder mit einem *Bruker Avance 500* mit 500 MHz im Protonen- und 125 MHz im Kohlenstoffkanal. Zur Aufnahme von 2D-Spektren wurde ebenfalls ein *Bruker Avance 500* verwendet. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in *ppm* gegenüber Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard. Folgende Abkürzungen für die Aufspaltungsmuster wurden verwendet: »s« Singulett, »d« Dublett, »t« Triplett, »q« Quartet, »p« Pentett, »m« Multiplett. Sämtliche NMR-Lösemittel wurden von *Eurisotop* bezogen.

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem *Bruker-Esquire-LC*-Massenspektrometer aufgenommen. Für die Messung der LDE-Massenspektren wurde ein *MALDI 4*-Massenspektrometer der Firma *Kratos Analytical* verwendet. Die Messung der UV-Vis-Spektren erfolgte auf einem *Tidas II* der Firma *J&M* in Methylenchlorid als Lösemittel. Für Photolumineszenzmessungen wurde *Cary-Eclipse*-Spektrometer der Firma *Varian* verwendet, die Anregungswellenlänge betrug 360 nm.

Die Messung der Molekularmassen erfolgte mittels SEC in THF als mobile Phase bei einem Fluß von 1 mL/min. Pumpe: *Waters 515*, Säulensatz: PSS-SDV-Gel; 5 μ , 10^6 , 10^5 , 10^4 Å. Die Kalibration erfolgte gegen Polystyrolstandards von *PSS Polymer Standards GmbH*.

A.2. 1,4-Dihexylbenzol



Grignardreagenz In einem 1 L-Kolben werden 26 g Magnesiumspäne (1,07 mol, 1,05 äq.) in 300 mL abs. Diethylether vorgelegt und dazu zunächst 10 mL einer Lösung aus 168 g (1,02 mol, 1 äq.) 1-Bromhexan in 100 mL abs. Diethylether zugetropft. Sollte die Reaktion nicht starten, so erwärmt man vorsichtig bis zum »Anspringen« der Reaktion (Sieden des Diethylethers). Anschließend wird der Rest der Mischung so zugetropft, dass der Ether weiterhin gelinde siedet (evtl. Eisbadkühlung). Nach beendeter Zugabe wird noch 14 h unter Rückfluss erhitzt. Die so erhaltene Grignardreagenzlösung wird auf RT abgekühlt.

Kumadakupplung In einem 2 L-Dreihalskolben werden 60 g (0,41 mol, 0,4 äq.) 1,4-Dichlorbenzol und 0,7 g (1,29 mmol, 0,001 äq.) 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propannickel(II)-chlorid vorgelegt. Man spült 3 mal mit Stickstoff und fügt 400 mL abs. Diethylether hinzu und kühlt mit einem Eisbad. Mit einer Überführungsna-
del wird die oben bereitete Grignardlösung unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbt sich dabei von orange nach schwarz. Man entfernt das Eisbad und wartet gegebenenfalls ein »Anspringen« der Reaktion ab (Eisbad bereithalten). Anschließend wird noch 12 h unter Rückfluss erhitzt.

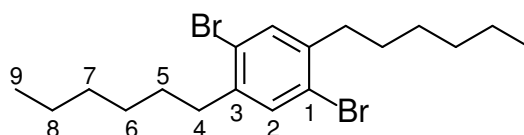
Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt langsam ca. 300–400 mL festes Eis hinzu (nach jeder Zugabe heftige Reaktion abwarten!). Anschließend werden noch 400 mL 2N HCl zugesetzt und 15 min nachgerührt. Die org. Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase 2 mal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen nochmals mit 100 mL Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wird destillativ entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert (Sdp. 117°C/0,65 mbar).

Man erhält 90,9 g Dihexylbenzol (Ausbeute: 90 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,05 (s, 4H, H¹); 2,53 (t, 4H, H³); 1,53 (m, 4H, H⁴); 1,23 (m, 12H, H⁵⁻⁷); 0,85 (t, 6H, H⁸)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 128,3 (C^{1,2}); 35,7 (C³); 31,9 (C⁴); 31,7 (C⁵); 29,2 (C⁶); 22,8 (C⁷); 14,3 (C⁸)

A.3. 1,4-Dihexyl-2,5-dibrombenzol



Zu 56,03 g (227 mmol, 1 äq.) Dihexylbenzol und 0,2 g Iod werden 75,11 g (470 mmol, 2,05 äq.) Brom unter Lichtausschluss und Eisbadkühlung langsam zugegeben und die Reaktionsmischung drei Tage bei RT gerührt.

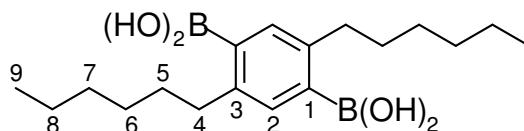
Anschließend werden 120 mL 20%ige KOH-Lösung zugegeben und bis eine leicht gelbliche Färbung bestehen bleibt nachgerührt. Man kühlt mit Eis, um das Produkt auszukristallisieren und saugt ab. Das Rohprodukt wird aus ca. 400 mL Ethanol umkristallisiert.

Man erhält 75,2 g 1,4-Dihexyl-2,5-dibrombenzol als farblose Kristalle (Ausbeute 82%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,28 (s, 2H, H^2); 2,59–2,53 (t, 4H, H^4); 1,53–1,47 (m, 4H, H^5); 1,34–1,21 (m 12H, H^{6-8}); 0,82 (t, 6H, H^9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz), CDCl_3 : δ = 141,4 (C^3); 133,8 (C^2); 123,2 (C^1); 35,7 (C^4); 31,7 (C^5); 29,9 (C^6); 29,1 (C^7); 22,7 (C^8); 14,2 (C^9)

A.4. 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure



Zu 90 g (0,22 mol, 1 äq.) 1,4-Dihexyl-2,5-dibrombenzol in 700 mL abs. Hexan werden 416 mL (0,66 mol, 3 äq.) 1,6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird 18 h unter Rückfluss erhitzt, wobei ein beigefarbener Niederschlag entsteht.

Man kühlt mittels einem Isopropanol/fl. Stickstoffbades auf ca. -80°C und fügt 117,4 mL (1,03 mol, 4,7 äq.) Trimethylborat auf einmal hinzu. Nach Entfernen des Kühlbades wird noch zwölf Stunden bei RT nachgerührt.

Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer so lange eingedunstet, bis kein Lösemittel oder Trimethylborat mehr übergehen. Die letzten Reste von Borsäuretrimethylester werden über Nacht im Ölpumpenvakuum entfernt. Zur Hydrolyse wird das Öl in 200 mL Hexan gelöst und mit 300 mL 2N Salzsäure unter starkem Rühren versetzt. Nach 12 h Rühren wird der Feststoff

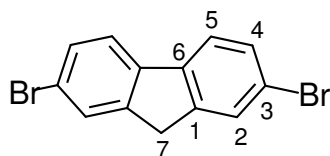
abgesaugt und in der Nutsche 1 h nachgesaugt. Der gelbe Feststoff wird über P_2O_5 getrocknet. Das Rohprodukt wird in 100 mL trockenem THF gelöst, durch Zugabe in einen Liter Wasser ausgefällt und das weiße Pulver wird über P_2O_5 getrocknet. Das Produkt wird nochmals in 100 mL THF gelöst und in 1 L trockenem Hexan ausgefällt. Das weiße Pulver wird abgesaugt und an der Ölpumpe getrocknet.

Man erhält 22,7 g 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure (Ausbeute: 31%).

1H -NMR (300 MHz, DMSO): δ = 7,88 (s, 4H, B-OH); 7,14 (s, 2H, H^2); 2,68 (t, 4H, H^4); 1,54–1,41 (m, 4H, H^5); 1,33–1,21 (m, 12H, H^{6-8}); 0,85 (t, 6H, H^9)

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO): δ = 141,9 (C^3); 133,4 (C^2); 35,2 (C^4); 32,4 (C^5); 31,2 (C^6); 28,9 (C^7); 22,1 (C^8); 14,0 (C^9)

A.5. 2,7-Dibromfluoren



In einem 1 L-Braunglaskolben (Lichtausschluss!) werden 50 g (0,31 mol, 1 äq.) Fluoren in 450 mL dest. Chloroform gelöst und 0,3 g (1,8 mmol) wasserfreies Eisen(III)chlorid zugesetzt. Unter Eiskühlung werden nun 33,4 mL (0,65 mol, 2,1 äq.) Brom langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und der Ansatz über Nacht bei RT gerührt.

Man gibt langsam ges. $NaHSO_3$ -Lösungⁱ so lange hinzu, bis die Lösung klar (leicht gelb) geworden ist. Bereits ausgefallenes Produkt wird abfiltriert und mit Wasser und wenig kaltem Chloroform gewaschen. Die org. Phase wird abgetrennt und die wäss. 2 mal mit 100 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung auf ca. 50–100 mL am Rotationsverdampfer eingengt. Man lässt abkühlen und saugt das ausgefallene Produkt ab.

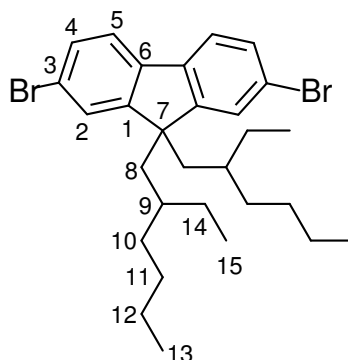
Man erhält 90,6 g (93%) 2,7-Dibromfluoren als farblose Kristalle.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,63 (d, 2H, H^2); 7,56 (d, 2H, H^5); 7,47 (dd, 2H, H^4); 3,82 (s, 2H, H^7)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 144,8 (C^1); 139,7 (C^6); 130,1 (C^4); 128,3 (C^2); 121,1 (C^5); 120,9 (C^3); 36,5 (C^7)

ⁱNatriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) ist wegen Schwefelabscheidung ungeeignet!

A.6. 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren



In einem 1 L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Gummiseptum und Inertgasanschluss werden 50 g (154 mmol, 1 äq.) 2,7-Dibromfluoren in 200 mL DMSO suspendiert und noch 1,5 g (8,1 mmol) Benzyltrimethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator zugefügt. Man leitet ca. 10 min. Stickstoff *durch* die Suspension, tropft anschließend 100 mL einer 50%igen NaOH-Lösung langsam hinzuⁱⁱ und rührt noch 1 h bei RT nach.

Es werden 65,4 g (339 mmol, 2,2 äq.) 1-Brom-2-ethylhexan zugetropftⁱⁱⁱ und es wird über Nacht gerührt.

Nach Zufügen von 200 mL MTBE und 100 mL Wasser wird noch 15 min. gerührt. Zur besseren Phasentrennung werden nochmals 100 mL MTBE zugegeben und die Phasen getrennt^{iv}. Die beiden org. Phasen werden je 3 mal mit ges. Kochsalzlösung ausgeschüttelt und anschließend mit Wasser so lange gewaschen bis die Farbe von violett über grün nach orangerot übergegangen ist. Es wird über Na₂SO₄ getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit Pentan als Eluent säulenchromatographisch aufgereinigt ($R_f=0,85$). Nach Entfernen des Lösemittels erhält man ein schwach gelbliches Öl.

Zum Entfernen von Monoalkylierungsprodukten wird das Öl in 250 mL abs. THF gelöst und mit einer Lösung von 20 g Kalium-*tert.*-butanolat in 200 mL abs. THF versetzt. Man rührt noch 30 min nach^v und filtriert die Lösung unter Schutzgasatmosphäre über eine kurze Säule aus basischem Aluminiumoxid. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingeengt, in abs. Hexan gelöst und filtriert. Das Hexan wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Verfahren so lange wiederholt, bis die Zugabe von Kalium-*tert.*-butanolat keine Färbung mehr erzeugt^{vi}.

Um evtl. Trübungen zu entfernen, wird der ölige Rückstand in etwas Hexan gelöst, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und das Hexan wieder am Rotations-

ⁱⁱDie Suspension färbt sich orange.

ⁱⁱⁱDie Lösung färbt sich dunkelviolett.

^{iv}Drei Phasen: DMSO, Wasser und MTBE.

^vLösung färbt sich von schwach gelb über rot nach braun.

^{vi}Üblicherweise zwei Wiederholungen.

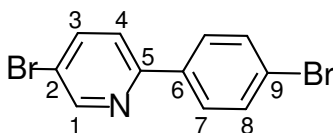
verdampfer abdestilliert. Das verbleibende Öl wird mit 200 mL Ethanol versetzt, auf ca. 60°C erwärmt und das Produkt bei -21°C eine Woche lang auskristallisieren.

Man erhält 63,5 g (75%) 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren als farblosen, wachsartigen Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,52–7,38 (m, 6H, H^{2,3,5}); 1,92 (d, 4H, H⁸); 1,05–0,61 (m, 22H, H^{10–12,14,15}); 0,60–0,38 (m, 8H, H^{13,9})

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152,5 (C¹); 139,3 (C⁶); 130,2 (C⁴); 127,6 + 127,5 + 127,4 (C²); 121,2 (C⁵); 120,8 (C³); 55,5 (C⁷); 44,4 (C⁸); 34,8 (C⁹); 33,7 (C¹⁴); 28,1 (C¹⁰); 27,2 (C¹¹); 22,8 (C¹²); 14,1 (C¹³); 10,4 (C¹⁵)

A.7. 2-(4-Bromphenyl)-5-brom-pyridin



10,2 g (43,2 mmol, 1,02 äq.) 1,4-Dibrombenzol werden in 150 mL abs. THF gelöst und bei -78°C 28,25 mL 1,6 M (45,2 mmol, 1,07 äq.) *n*-BuLi-Lösung tropfenweise zugegeben. Man rührt eine Stunde bei dieser Temperatur nach, überführt in diesen Ansatz eine Lösung aus 5,9 g (43,3 mmol, 1,02 äq.) frisch geschmolzenem wasserfreien Zinkchlorid in 80 mL abs. THF und lässt auf RT aufwärmen.

In einem 1 L-Schlenkcolben werden 0,6 g (0,85 mmol, 0,02 äq.) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid in 50 mL abs. THF suspendiert und 1,7 mL einer 1 M Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) zugegeben^{vii}. Nach fünfzehn Minuten werden 10 g (42,4 mmol, 1 äq.) 2,5-Dibrompyridin zugefügt und anschließend die bereitete Zinkorganyllösung per Überführungskanüle zugefügt. Man lässt 18 h bei RT rühren.

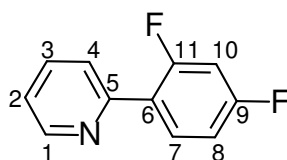
Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wird über eine kurze Säule aus Kieselgel – zur Abtrennung eines Großteils der braunen Verunreinigungen – filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Das Rohprodukt wird mittels einer MPLC-Apparatur säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel: Hexan/Ethylacetat (95/5; v/v), Fluss 80 mL/min). Man erhält 10,8 g (82%) 2-(4-Bromphenyl)-5-Brom-pyridin als weißes Pulver.

^{vii}Farbänderung von gelb nach braun/schwarz.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,72$ (H^1); 7,88–7,83 (m, 3H, $\text{H}^{4,7}$); 7,61–7,58 (m, 3H, $\text{H}^{3,8}$)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 154,6$ (C^5) 150,8 (C^1); 139,4 (C^4); 137,1 (C^6); 132,0 (C^8); 128,3 (C^7); 123,9 (C^2); 121,3 (C^3); 119,7 (C^9)

A.8. 2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin



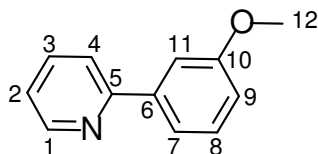
5,21 g (33 mmol, 1,1 äq.) 2,4-Difluorphenylboronsäure und 4,74 g 2-Brompyridin (30 mmol, 1 äq.) werden in 90 mL entgastem THF gelöst. Anschließend werden 50 mL einer entgasten 1 M K_2CO_3 -Lösung und eine Lösung von 0,4 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(o) in 10 mL entgastem THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf 75°C erhitzt.

Die Lösung wird durch Zugabe von 200 mL Wasser verdünnt, 2 mal mit je 100 mL Ethylacetat ausgeschüttelt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat (10/1, v/v)) liefert 4,76 g (83%) 2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,58$ (d, 1H, H^1); 7,88 (dd, 1H, H^7); 7,61–7,60 (m, 2H, $\text{H}^{3,4}$); 7,14–7,09 (m, 1H, H^2); 6,90–6,86 (m, 1H, H^8); 6,81–6,76 (m, 1H, H^{10})
 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 164,62 + 164,53 + 162,63 + 162,53 + 162,02 + 161,92 + 160,01 + 159,91$ ($\text{C}^{11,9}$); 152,88 + 152,87 (C^5); 150,10 (C^1); 136,83 (C^2); 132,58 + 132,54 + 132,47 (C^7); 124,60 + 124,53 + 124,18 (C^4); 124,08 (C^6); 122,79 (C^3); 112,31 + 112,29 + 112,14 + 112,12 (C^8); 104,90 + 104,69 + 104,49 (C^{10})

A.9. 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin



Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 13,65 g (73 mmol, 1 äq.) 3-Bromanisol in 50 mL entgastem THF werden 47,4 mL (76 mmol, 1,04 äq.) 1,6 M *n*-BuLi-Lösung zugetropft und 40 min bei dieser Temperatur gerührt.

Eine Lösung aus 9,95 g (73 mmol, 1 äq.) aufgeschmolzenem, wasserfreiem Zinkchlorid in 70 mL abs. entgastem THF wird mittels einer Überföhrungsnadel in die bereitete -78°C kalte Phenyllithiumlösung überföhrt, das Köhlabd entfernt und die Lösung auf RT aufwärmen gelassen.

915 mg (1,3 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ werden in 75 mL THF suspendiert und 1,7 mL einer 1 M DIBAL-Lösung mittels einer Einwegspritze zugetropft^{viii}. Mittels einer Spritze werden 11,53 g (73 mmol, 1 äq.) 2-Brompyridin zugegeben, anschließend die bereitete Zinkorganyllösung überkanüliert und der Reaktionsansatz 18 h bei RT gerührt.

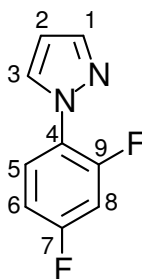
Die Reaktionsmischung wird am Rotationsverdampfer eingengt, in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser und ges. Natriumchloridlösung ausgeschüttelt. Die Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel weitestgehend entfernt.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat (10/1, v/v)) erhält man 11,1 g (82%) 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin als orangefarbenes Öl.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8,58 (d, 1H, H^1); 7,61–7,60 (m, 2H, $\text{H}^{2,4}$); 7,51 (d, 1H, H^{11}); 7,44 (d, 1H, H^7); 7,27 (t, 1H, H^8); 7,11 (t, 1H, H^3); 6,88 (t, 1H, H^9); 3,78 (s, 3H, H^{12})

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 160,5 (C^{10}); 157,6 (C^5); 150,0 (C^1); 141,3 (C^6); 137,1 (C^2); 130,1 (C^8); 122,62 (C^3); 121,1 (C^4); 119,7 (C^7); 115,5 (C^9); 112,5 (C^{11}); 55,8 (C^{12})

^{viii}Suspension färbt sich von gelb nach schwarz.

A.10. 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol

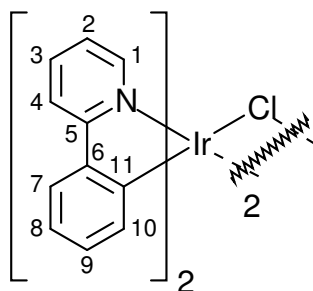
4,41 g (20 mmol, 1 äq.) Tetramethylmalondialdehydacetal und 3,61 g (20 mmol, 1 äq.) 2,4-Difluorphenylhydrazin-Hydrochlorid werden zusammen in 15 mL Ethanol gelöst. Es werden 6 mL 2 M Salzsäure und 9 mL Wasser zugefügt und die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß.

Das Lösemittelgemisch wird am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand in 20 mL Methylenchlorid gelöst. Man schüttelt zwei mal mit NaOH-Lösung und anschließend zwei mal mit Wasser aus. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Chloroform) aufgereinigt.

Man erhält 2,3 g 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol als farbloses Öl in einer Ausbeute von 64%.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7,87 (dd, 1H, H^1); 7,82 (m, 1H, H^5); 7,71 (d, 1H, H^3); 6,97 (m, 2H, $\text{H}^{6,8}$); 6,45 (dd, 1H, H^2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 162,3 + 160,3 + 155,1 + 153,1 ($\text{C}^{7,9}$); 144,4 (C^3); 131,0 (C^1); 126,1 (C^6); 125,7 (C^4); 112,5 (C^5); 107,9 (C^2); 105,4 (C^8)

A.11. $\text{Ir}_2(\text{ppy})_4\text{Cl}_2$ 

643 mg (2,03 mmol, 1 äq.) Iridiumtrichlorid-Monohydrat, 2,21 g und (14,21 mmol, 7 äq.) 2-Phenylpyridin werden in einer Mischung aus 15 mL destilliertem Was-

ser und 50 mL destilliertem Ethoxyethanol suspendiert, die Reaktionsmischung entgast und anschließend 24 h unter Rückfluss erhitzt^{ix}.

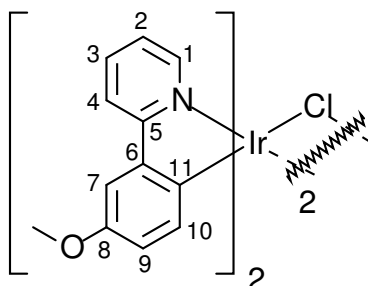
Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt und nacheinander mit jeweils 50 mL Ethanol und Aceton gewaschen. Der Rückstand wird in 70 mL Methylenchlorid gelöst, filtriert und mit einer Mischung aus 50 mL Toluol und 20 mL Hexan versetzt. Man engt am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 50 mL ein und lässt das Produkt im Eisfach bei -20°C über Nacht auskristallisieren.

Man erhält 762 mg (70%) Tetrakis-(2-phenylpyridin- C^2, N')(μ -dichloro)diiridium.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9,26$ (d, 1H, H^4); 7,94 (d, 1H, H^1); 7,79 (t, 1H, H^2); 7,57 (d, 1H, H^7); 6,88–6,78 (m, 2H, $\text{H}^{3,8}$); 6,61 (t, 1H, H^9); 5,89 (t, 1H, H^{10})

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 168,2$ (C^5); 151,7 (C^4); 145,0 (C^6); 144,1 (C^{11}); 136,7 (C^3); 130,5 (C^8); 129,1 (C^{10}); 123,7 (C^2); 122,6 (C^1); 121,4 (C^9); 118,7 (C^7)

A.12. $\text{Ir}_2(\text{MeOppy})_4\text{Cl}_2$



1 g (3,17 mmol, 1 äq.) Iridiumtrichlorid-Monohydrat und 1,47 g (7,9 mmol, 2,5 äq.) 2-(3-Methoxyphenyl)-pyridin werden in 60 mL Ethoxyethanol und 20 mL entgas-tes Wasser suspendiert und 24 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen saugt man den roten Niederschlag ab und wäscht so lange mit Aceton und anschließend Ethanol bis das jeweilige Filtrat klar abläuft.

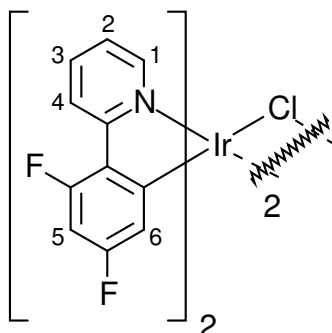
Man löst in Methylenchlorid, setzt eine Mischung aus 25 mL Toluol und 10 mL Hexan hinzu und engt auf 30 mL am Rotationsverdampfer ein. Das Produkt wird dann bei -20°C auskristallisiert.

Man erhält 1,16 g (61%) Tetrakis-(2-(3-methoxyphenyl)-pyridin- C^2, N')(μ -dichlo-ro)diiridium als rotes Pulver.

^{ix}Der Ansatz färbt sich von schwarz nach gelb.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):	$\delta = 9,16$ (d, 1H, H^4); 7,73 (d, 1H, H^1); 7,62 (dd, 1H, H^3); 7,02–7,01 (m, 1H, H^7); 6,67 (t, 1H, H^2); 6,24 (d, 1H, H^9); 5,73 (d, 1H, H^{10}); 3,59 (s, 3H, OMe)
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):	$\delta = 168,8$ (C^5); 155,7 (C^6); 151,8 (C^4); 144,2 (C^{11}); 136,5 (C^3); 135,2 (C^8); 131,1 (C^{10}); 122,2 (C^2); 118,8 (C^1); 116,2 (C^9); 109,7 (C^7); 55,26 (C^{MeO})

A.13. $\text{Ir}_2(\text{dfppy})_4\text{Cl}_4$

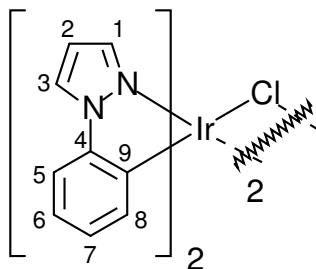


475 mg (1,5 mmol, 1 äq.) Iridiumtrichlorid-Monohydrat und 1,31 g (6,9 mmol, 4,6 äq.) 2-(2,4-Difluorophenyl)-pyridin werden in 60 mL destilliertem Ethoxyethanol und 20 mL Wasser suspendiert und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Man saugt den Niederschlag ab, engt das Filtrat ein, lässt abkühlen und filtriert nochmals. Der Feststoff wird mit Ethanol und Aceton so lange gewaschen, bis das jeweilige Filtrat klar abläuft.

Der Filtrerrückstand wird in Methylenchlorid gelöst und 25 mL Toluol und 10 mL Hexan zugefügt. Man engt am Rotationsverdampfer auf ca. 30 mL ein und lässt das Produkt im Eisfach bei -20°C auskristallisieren.

Man erhält 1 g (73%) Tetrakis(1-phenylpyridin- C^2, N')(μ -dichloro)diiridium als gelben Feststoff.

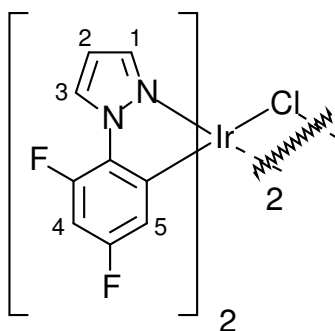
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):	$\delta = 9,10$ (d, 1H, H^4); 8,29 (d, 1H, H^1); 7,81 (dd, 1H, H^2); 6,81 (dd, 1H, H^3); 6,32 (t, 1H, H^5); 5,27 (d, 1H, H^6)
MS (ESI)	$m/z = 1181,1$ ($\text{Ir}_2(\text{dfppy})_4\text{Cl}^+$, 85%); 990,1 ($\text{Ir}_2(\text{dfppy})_3\text{Cl}_2^+$); 573,2 ($\text{Ir}(\text{dfppy})_2^+$, 100%)

A.14. $\text{Ir}_2(\text{ppz})_4\text{Cl}_2$ 

0,5 g (1,5 mmol, 1 äq.) Iridiumtrichlorid-Monohydrat und 1,08 g (7,5 mmol, 5 äq.) 1-Phenylpyrazol werden in 60 mL destilliertem Ethoxyethanol und 20 mL Wasser suspendiert und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Man saugt den Niederschlag ab, engt das Filtrat ein, lässt abkühlen und filtriert nochmals. Der weiße Feststoff wird mit Ethanol und Aceton so lange gewaschen, bis das jeweilige Filtrat klar abläuft.

Man erhält 455 mg (59%) Tetrakis-(1-phenylpyrazol- C^2, N')(μ -dichloro)diiridium als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton):	$\delta = 8,68$ (d, 1H, H^3); 7,81 (d, 1H, H^1); 7,37 (d, 1H, H^5); 6,85 (dd, 1H, H^2); 6,74 (dd, 1H, H^6); 6,48 (t, 1H, H^7); 5,93 (d, 1H, H^8)
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton):	$\delta = 144,8$ (C^9); 141,5 (C^1); 133,6 (C^8); 129,1 (C^4); 128,5 (C^3); 126,0 (C^7); 122,8 (C^6); 112,0 (C^5); 108,1 (C^2)
MS (ESI):	849,1 ($\text{Ir}_2(\text{ppz})_4\text{Cl}^+$, 19%); 479 ($\text{Ir}(\text{ppz})_2^+$, 100%)

A.15. $\text{Ir}_2(\text{dfppz})_4\text{Cl}_4$ 

0,5 g (1,5 mmol, 1 äq.) Iridiumtrichlorid-Monohydrat und 1,35 g (7,5 mmol, 5 äq.) 1-(2,4-Difluorphenyl)-pyrazol werden in 60 mL destilliertem Ethoxyethanol und

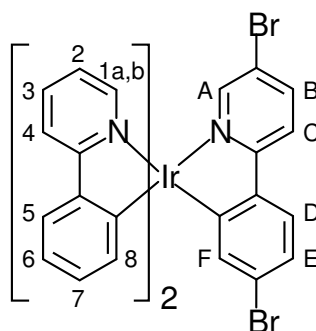
20 mL Wasser suspendiert und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Man saugt den Niederschlag ab, engt das Filtrat ein, lässt abkühlen und filtriert nochmals. Der weiße Feststoff wird mit Ethanol und Aceton so lange gewaschen, bis das jeweilige Filtrat klar abläuft.

Man erhält 545 nm (62%) Tetrakis-(1-(4,6-difluorphenyl)-pyrazol-C²,N')(μ -dichloro)diiridium als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton): δ = 8,67 (d, 1H, H³); 7,84 (d, 1H, H¹); 6,98 (dd, 1H, H²); 6,64 (dt, 1H, H⁴); 5,38 (dd, 1H, H⁵)

MS (ESI): 1137,1 (Ir₂(dfppz)₂Cl⁺, 14%); 957 (Ir₂(dfppz)₃Cl⁺, 18%); 551,2 (Ir(dfppz)₂⁺, 100%)

A.16. *fac*-Ir(ppy)₂(dbrppy)



In 7 mL entgastem Ethoxyethanol werden 686 mg (0,64 mmol, 1 äq.) Ir₂(ppy)₄Cl₂ und 329 mg (1,28 mmol, 2 äq.) Silbertriflat suspendiert und 1,2 g (3,84 mmol, 6 äq.) 2-(4-Bromophenyl)-5-bromopyridin hinzugegeben. Man erhitzt unter Rühren über Nacht auf 120°C.

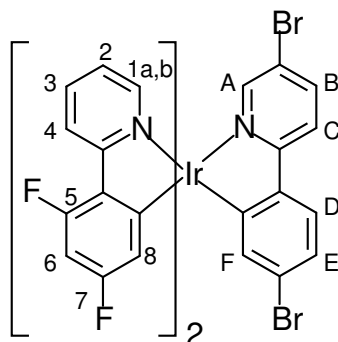
Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene Feststoff abgesaugt, mit Wasser, Methanol, Ether und Hexan so lange gewaschen bis das jeweilige Filtrat klar abläuft.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) erhält man 841 mg (81%) des Komplexes Ir(ppy)₂(dbrppy) als gelbes Pulver.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton): δ = 7,99 (d, 2H, H⁴); 7,97 (d, 1H, H^C); 7,84 (dd, 1H, H^B); 7,71–7,61 (m, 5H, H^{3,5,1a}); 7,58 (d, 1H, H^D); 7,53 (s, 1H, H^A); 7,52 (d, 1H, H^{1b}); 6,98 (t, 2H, H²); 6,88 (dd, 1H, H^E); 6,81 (s, 1H, H^F); 6,73 (q, 2H, H⁶); 6,63 (m, 4H, H^{7,8})

¹³ C-NMR (HSQC-500 MHz, Aceton):	$\delta = 160,0$ (C ^B); 149,6 (C ^{1b}); 149,3 (C ^{1a}); 140,0 (C ^F); 138,1 (C ^{3,7,8}); 125,6 (C ⁵); 124,3; (C ^E) 124,0 (C ²); 121,5 (C ^{C,6}); 120,2 (C ⁴)
MS (ESI):	$m/z = 813$ (M ⁺ ; Ir(ppy) ₂ (dbrppy) ⁺ , 100%); 734,1 (M ⁺ -Br, 6%); 658,9 (M ⁺ -ppy, 7%); 501,1 (M ⁺ -dbrppy, 24%)

A.17. *fac*-Ir(dfppy)₂(dbrppy)



455 mg (0,374 mmol, 1 äq.) Ir₂(dfppy)₄Cl₂, 550 mg (1,758 mmol, 4,7 äq.) 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin und 260 mg (1,01 mmol, 2,7 äq.) Silbertriflat werden in 10 mL entgastem Ethoxyethanol suspendiert und über Nacht auf 120°C erhitzt.

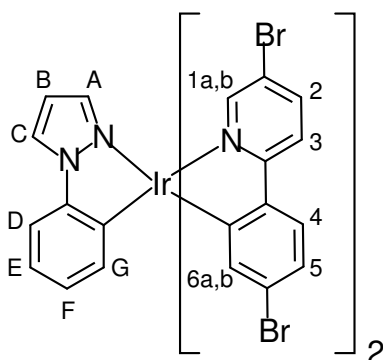
Man lässt Abkühlen und extrahiert die Reaktionsmischung 2 mal mit je 20 mL 2 M Salzsäure und anschließend mit 50 mL Methylenchlorid. Die wässrige Phase wird mit 20 mL Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent erhält man 0,13 g (20%) Ir(dfppy)₂(dbrppy) als gelbes Pulver.

¹ H-NMR (500 MHz, Aceton):	$\delta = 8,20$ (t, 2H, H ⁴); 8,03 (d, 1H, H ^C); 7,92 (dd, 1H, H ^B); 7,84–7,71 (m, 3H, H ^{3,1a}); 7,66–7,59 (m, 2H, H ^{D,1b}); 7,52–7,50 (m, 1H, H ^A); 7,11–7,02 (m, 2H, H ²); 6,97 (dd, 1H, H ^E); 7,72 (d, 1H, H ^F); 6,44–6,37 (m, 2H, H ⁶); 6,14–6,08 (m, 2H, H ⁸)
¹³ C-NMR (125 MHz, Aceton):	$\delta = 165,5$; 165,0; 164,4; 163,4; 163,1; 163,0; 149,2 + 148,9 (C ^{1a,b}); 148,8 (C ^A); 143,3; 141,3 (C ^B); 139,1 (C ³); 139,0; 127,5 (C ^D); 126,2; 124,7 (C ^E); 124,1 + 124,0 + 123,9 + 123,8 (C ^{2,4}); 121,9 (C ^C); 118,6 + 118,5 + 118,4 + 118,3 (q, C ⁸); 97,7 + 97,5 + 97,3 + 97,2 + 97,1 (p, C ⁶)

¹⁹ F-NMR (282 MHz, Aceton):	$\delta = -110,45 + -110,54$ (q, 2F, F ⁷); $-111,31 + -111,51$ (t, 2F, F ⁵)
MS (LDI):	$m/z = 884,2$ (M ⁺ ; Ir(dfppy) ₂ (dbrppy) ⁺ , 44%); $865,2$ (M ⁺ -F, 8%); $805,1$ (M ⁺ -Br, 13%); $694,3$ (M ⁺ -dfppy, 80%); $675,1$ (M ⁺ -dfppy-F, 5%); $614,6$ (M ⁺ -dfppy-Br, 8%); $572,5$ (M ⁺ -dbrppy, 100%); $554,8$ (M ⁺ -dbppy-F, 9%)

A.18. Ir(dbrppy)₂(ppz)

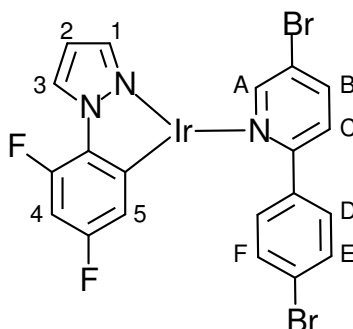


850 mg (0,83 mmol, 1 äq) Ir₂(ppz)₄Cl₂, 1,553 g (4,96 mmol, 6 äq) 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin und 425 mg (1,62 mmol, 2 äq) Silbertriflat werden in 10 mL entgasstem Ethoxyethanol über Nacht auf 110°C erhitzt.

Man lässt Abkühlen und saugt den entstandenen Feststoff ab. Der Rückstand wird mit Wasser, Ethanol, Diethylether und Hexan so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Färbung mehr aufweist. Der Feststoff wird in Aceton gelöst und filtriert. Man engt am Rotationsverdampfer ein und gibt anschließend Methanol (15 mL) zu. Der so erhaltene Feststoff wird an Kieselgel säulenchromatographisch (Eluent: Chloroform) aufgereinigt.

Man erhält 1016 mg (64%) des Komplexes Ir(dbrppy)₂(ppz) als gelbes Pulver.

¹ H-NMR (500 MHz, Aceton):	$\delta = 8,44$ (d, 1H, H ^C); $7,99$ (t, 2H, H ³); $7,88$ (t, 2H, H ²); $7,77$ (d, 1H, H ^{1a}); $7,61$ (d, 2H, H ⁴); $7,58$ (d, 1H, H ^{1b}); $7,38$ (d, 1H, H ^D); $7,16$ (d, 1H, H ^A); $6,95$ (m, 2H, H ⁵); $6,82$ (d, 1H, H ^{6a}); $6,78$ (dd, 1H, H ^E); $6,75$ (d, 1H, H ^{6b}); $6,61$ (dd, 1H); $6,49$ (m, 2H, H ^{G,B})
MS (ESI):	$m/z = 960$ (M ⁺ ; Ir(dbrppy) ₂ (ppz) ⁺ , 25%); 879 (M ⁺ -Br, 17%); 817 (M ⁺ -ppz, 100%); 648 (M ⁺ -dbrppy, 41%)

A.19. Ir(dfppz)(dbrppy)

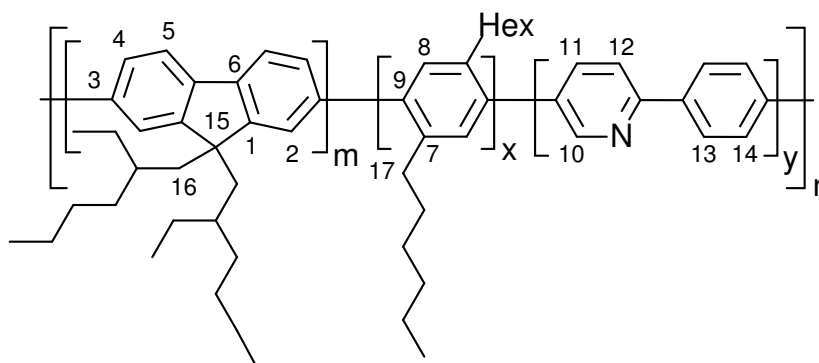
852 mg (0,73 mmol, 1 äq) $\text{Ir}_2(\text{dfppz})_4\text{Clxlbx}_2$, 683 mg (2,18 mmol, 3 äq) 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin und 347 mg (1,46 mmol, 2 äq) Silbertriflat werden in 10 mL entgastem Ethoxyethanol über Nacht auf Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen der Reaktionsmischung saugt man den entstandenen Feststoff ab und wäscht mit Wasser, Ethanol, Diethyleter und Hexan so lange nach, bis das Filtrat klar abläuft. Der Feststoff wird in Aceton gelöst und filtriert. Man engt die Lösung ein und gibt 15 mL Methanol hinzu. Der so erhaltene Feststoff wird an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt.

Man erhält 617 mg (62%) des Komplexes $\text{Ir}(\text{dfppz})(\text{dbrppy})$ als gelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton): $\delta = 8,62$ (d, 1H, H^{A}); 8,54 (d, 1H, H^{B}); 7,93 (m, 3H, $\text{H}^{\text{B,D}}$); 7,80 (d, 1H, H^{C}); 7,71 (d, 1H, H^{I}); 7,54 (d, 2H, H^{E}); 6,85 (dd, 1H, H^{J}); 6,52 (m, 1H, H^{K}); 5,27 (m, 1H, H^{L})

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton): $\delta = 150,0$ (C^{A}); 140,0 (C^{I}); 139,2 (C^{B}); 131,4 + 131,3 ($\text{C}^{\text{E,3}}$); 128,0 (C^{D}); 122,8; 121,1 (C^{C}); 118,9; 113,5 (d, C^{K}); 107,7 (C^{J}); 97,5 (t, C^{L})

A.20. Polymer 34-(10%)

334 mg (1 mmol, 1 äq.) 2,5-Dihexyl-1,4-phenyldiboronsäure, 494 mg (0,9 mmol, 0,9 äq.) 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren und 31 mg (0,1 mmol, 0,1 äq.) 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin werden in 10 mL entgastem Xylol gelöst und anschließend mit 5 mL einer 1 M K_2CO_3 -Lsg. versetzt. Man fügt 12 mg (0,01 mmol, 1 mol%) $Pd(PPh_3)_4$ in 5 mL entgastem Xylol zu und erhitzt unter Inertgasatmosphäre drei Tage unter Rückfluss.

Man lässt abkühlen, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase 2 mal mit je 50 mL Toluol. Die vereinigten org. Phasen werden 3 mal mit je 50 mL 2 M Salzsäure ausgeschüttelt und anschließend 2 mal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer soweit entfernt, bis die Zähigkeit der verbleibenden Lösung stark angestiegen ist. Das Polymer wird anschließend durch langsames Zutropfen in das zehnfache Volumen Aceton ausgefällt. Anschließend wird der Feststoff in Methylenchlorid gelöst, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, das Eluat eingengt und das Produkt in Aceton ausgefällt.

Das Polymer wird in einem Soxhletextraktor drei Tage mit Aceton extrahiert um oligomere Bestandteile zu entfernen. Anschließend wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Man erhält 482 mg (79%) des Polymers 34-(10%) als weißer Feststoff.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8,76 (s, 0,17H, H^{10}); 8,20 (m 0,3H, H^{13}); 7,94 (m, 0,23H, H^{11}); 7,82 (m, 1,5H, H^5); 7,54 (m, 0,4H, H^{14}); 7,43–7,37 (m, 3H, $H^{2,4}$); 7,25–7,20 (m, 2H, H^8); 2,69 (m, 3H, H^{16}); 2,10 (m, 2H, H^{17}); 1,53 (m, 4H) + 1,24 (m, 12H) + 1,05–0,50 (m, 30H)

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 150,0 (C¹); 140,6 (C⁹); 139,6 (C³); 139,1 (C⁶); 136,8 (C⁷); 130,1 (C⁸); 129,0 (C¹⁴); 127,2 (C⁴); 125,7 (C¹³); 124,5 (C²); 118,3 (C⁵); 54,3 (C¹⁹); 44,2 (C²⁰); 34,2; 33,3; 33,1; 32,0; 30,9; 23,6; 27,8; 27,7; 26,1; 25,9; 22,2; 21,9; 21,8; 13,1; 9,4; 9,3

A.21. Polymer 34-(5%)

Die Synthese wird analog der in Abschnitt A.20 beschriebenen Vorschrift mit den folgenden Monomereinwaagen durchgeführt:

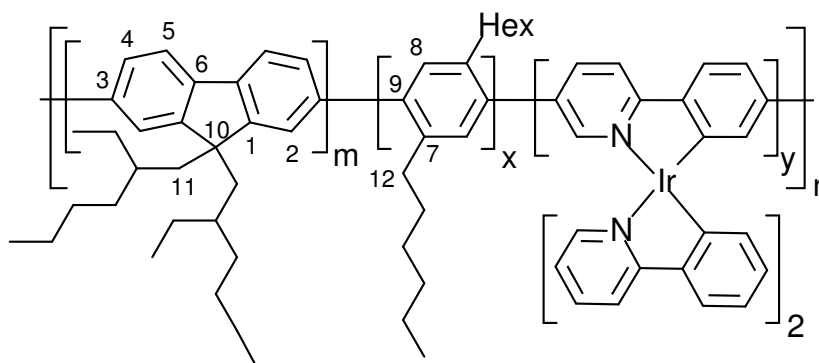
Monomer	Masse [mg]	Stoffmenge [mMol]
2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren	521	0,95
2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure	334	1
2-(4-Bromophenyl)-5-brompyridin	16	0,05

Man erhält 584 mg (94%) des Polymers **34**-(5%) als weißen Feststoff. Die Signalzuordnung entspricht der, des Polymers **34**-(10%).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,76 (s, 0,07H); 8,20 (m, 0,14H); 7,94 (m, 0,11H); 7,82 (m, 1,5H); 7,54 (m, 0,22H); 7,43–7,37 (m, 3H); 7,25–7,20 (m, 2H); 2,69 (m, 3H); 2,10 (m, 2H); 1,53 (m, 4H); 1,24 (m, 12H) 1,05–0,50 (m, 30H)

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 150,0; 140,6; 139,6; 139,1; 136,8; 130,1; 129,0; 127,2; 125,7; 124,5; 118,3; 54,3; 44,2; 34,2; 33,3; 33,1; 32,0; 30,9; 23,6; 27,8; 27,7; 26,1; 25,9; 22,2; 21,9; 21,8; 13,1; 9,4; 9,3

A.22. Darstellung des Komplexpolymers 33-(10%)



334 mg (1 mmol, 1 äq.) 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure, 493 mg (0,9 mmol, 0,9 äq.) 2,7-Dibrom-9,9-di(ethylhexyl)fluoren und 81 mg (0,1 mmol, 0,1 äq.) Ir-(ppy)₂(dbppy) werden in 15 mL entgastem THF gelöst und mit 10 mL 1 M Kaliumcarbonatlösung drei Tage unter Rückfluss erhitzt.

Man lässt abkühlen, trennt die Phasen und schüttelt die wässrige Phase 2 mal mit je 50 mL Chloroform aus. Die vereinigten org. Phasen werden 2 mal mit je 50 mL 2 M Salzsäure ausgeschüttelt und anschließend 3 mal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Man trocknet über Na₂SO₄, engt die verbleibende Lösung auf 50 mL ein und fällen das Polymer in Methanol aus. Der Feststoff wird in wenig (ca. 20 mL) Chloroform gelöst und unlösliche Bestandteile über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird auf ca. 30 mL eingeeengt und das Polymer in Aceton ausgefällt.

Man erhält 185 mg (28%) des Polymers 33-(10%) als orangefarbenen Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,08–6,73 (m, Ir-Kmplx.); 7,88–7,73 (m, 2H, H⁵); 7,48–7,33 (m, 4H, H^{2,4}); 7,22–7,15 (m, 2H, H⁸); 2,76–2,56 (m, 4H, H¹¹); 2,19–1,95 (m 3H, H¹²); 1,63–1,45 (6H); 1,32–1,14 (m 15H); 1,09–0,78 (m, 24H); 0,77–0,68 (m, 9H); 0,68–0,52 (m, 7H)

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 150,4 (C¹); 141,1 (C⁹); 140,0 (C³); 139,4 (C⁶); 137,2 (C⁷); 130,6 (C⁸); 127,7 (C⁴); 124,8 (C²); 118,6 (C⁵); 54,4 (C¹⁰); 44,8 (C¹²); 34,5; 33,7; 33,5; 32,6; 31,4; 29,0; 28,1; 26,5; 26,3; 22,5; 22,2; 13,4; 9,7

A.23. Allgemeine Darstellung der Polyfluorene nach Yamamoto

Insgesamt 1,82 mmol der Monomere (Tabelle A.1) werden in 5 mL absolutiertem und entgastem Toluol gelöst

Polymer	m(Fluoren) [mg]	äq.	m(Komplex) [mg]	äq.
Polyfluoren	1000	1	–	–
27 -(10%)	900	0,9	148	0,1
27 -(5%)	950	0,95	74	0,05
27 -(2%)	980	0,98	29	0,02

Tabelle A.1.: Eduktmengen für die jeweiligen Polyfluorenderivate.

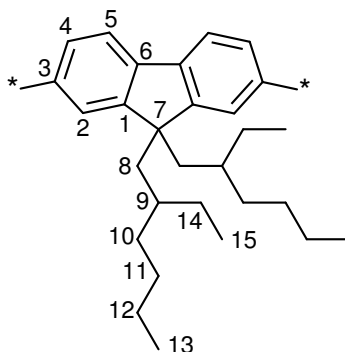
In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Schutzgasatmosphäre 1,151 g (4,19 mmol, 2,3 äq.) Ni(COD)₂, 654 mg (4,19 mmol, 2,3 äq.) 2,2'-Bipyridyl und 286 mg (2,64 mmol, 1,45 äq.) Cyclooctadien in einem Gemisch aus 3 mL DMF und 8 mL Toluol für 30 min auf 80°C erwärmt. Anschließend wird mittels Überführungskanüle das Eduktgemisch aus Tabelle A.1 zugefügt und die Reaktionsmischung für 6 Tage bei 80°C unter Schutzgasatmosphäre erhitzt. Einen Tag vor Abbruch werden 50 µL entgastes Brombenzol als Endcappingreagenz zugesetzt.

Zum Abbruch der Reaktion lässt man auf RT abkühlen, gibt 50 mL 2 M Salzsäure zu und rührt für weitere 15 min. Anschließend wird mit 200 mL Methylenchlorid verdünnt, die Phasen getrennt und die org. Phase 2 mal mit je 200 mL 2 M Salzsäure gewaschen. Die org. Phase wird mit 400 mL einer ges. Lösung von Na₄EDTA über Nacht kräftig gerührt und anschließend die mit NaHCO₃-Lsg. ausgeschüttelt und über Na₂SO₄ getrocknet. Man engt am Rotationsverdampfer zur Trockne ein, löst das Polymer in möglichst wenig Methylenchlorid und filtriert über eine kurze Säule aus Kieselgel. Man engt auf 30 mL ein und fällen das Polymer in 300 mL Aceton aus.

Das Polymer wird im Soxhletextraktor drei Tage mit Aceton zur Entfernung von Oligomeren extrahiert. Das verbleibende Polymer wird in Methylenchlorid gelöst und in Methanol ausgefällt.

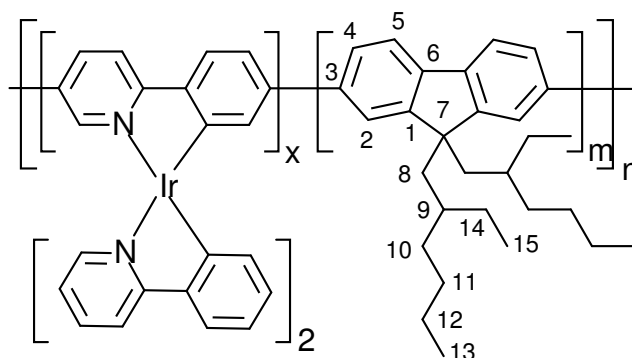
Die entsprechenden Polyfluorene konnten in folgenden Ausbeuten erhalten werden:

Polymer	m	%
72 :	530 mg	75
27 -(10%):	468 mg	62%
27 -(5%):	505 mg	69%
27 -(2%):	458 mg	64

Polyfluoren:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,95\text{--}7,80$ (m, 2H, H^5); $7,80\text{--}7,51$ (m, 4H, $\text{H}^{4,2}$); $2,36\text{--}1,98$ (m, 4H, H^8); $1,09\text{--}0,75$ (m, 22H, $\text{H}^{10\text{--}12,14,15}$); $0,75\text{--}0,52$ (m, 8, $\text{H}^{9,13}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 150,7$ (C^1); $139,5$ ($\text{C}^{2,6}$); $125,4$ (C^4); $122,3$ (C^2); $119,1$ (C^5); $54,4$ (C^7); $43,8$ (C^8); $34,2$ (C^9); $33,3$ (C^{10}); $27,7$ (C^{11}); $26,4$ (C^{14}); $22,1$ (C^{12}); $13,2$ (C^{13}); $9,5$ (C^{15})

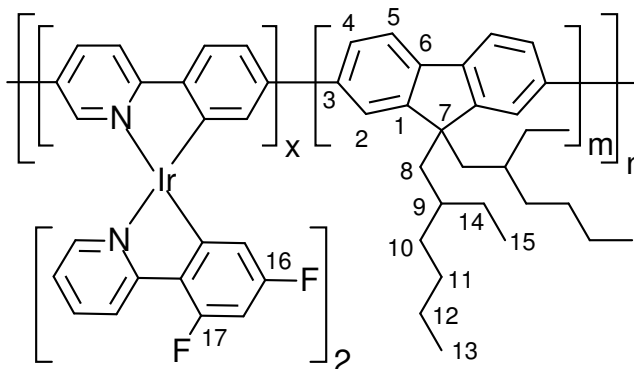
Komplexpolymere mit 2, 5, 10% Komplex als Comonomer

Zuordnung der Signale erfolgt analog zum komplexfreien Polyfluoren. Zusätzliche Signale des Komplexes treten als breites Multiplett auf. Es sind keine definierten Signale des copolymerisierten Komplexes im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zu sehen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8,18\text{--}6,7$ (m, copolymerisierter Komplex, Intensität abhängig vom Anteil im Polymer); $7,95\text{--}7,80$ (m, 2H, H^5); $7,80\text{--}7,51$ (m, 4H, $\text{H}^{2,4}$); $2,36\text{--}1,98$ (m, 4H, H^8); $1,09\text{--}0,75$ (m, 22H, $\text{H}^{10\text{--}12,14,15}$); $0,75\text{--}0,52$ (m, 8, $\text{H}^{9,13}$)

$^{13}\text{H-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 150,8$ (C^1); 139,5 ($\text{C}^{3,6}$); 125,4 (C^4); 122,3 (C^2); 119,2 (C^5); 54,4 (C^7); 43,8 (C^8); 34,3 (C^9); 33,2 (C^{10}); 27,7 (C^{11}); 26,4 (C^{14}); 22,1 (C^{12}); 13,2 (C^{13}); 9,5 (C^{15})

A.24. Polymer 28-(5%)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Inertgasatmosphäre 1 g (3,63 mmol, 2,3 äq.) Ni(COD)_2 , 570 mg (3,63 mmol, 2,3 äq.) 2,2'-Bipyridyl und 247 mg (2,29 mmol, 1,45 äq.) Cyclooctadien in einem Gemisch aus 3 mL DMF und 8 mL Toluol für 30 min auf 80°C erwärmt. Anschließend wird mittels Doppelnadel eine Lösung aus 70 mg (0,08 mmol, 0,05 äq.) $\text{Ir(dfppy)}_2(\text{dbrppy})$ und 822 mg (1,50 mmol, 0,95 äq.) 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren zugefügt und die Reaktionsmischung für 6 Tage bei 80°C unter Schutzgasatmosphäre erhitzt. Einen Tag vor Abbruch werden 50 μL entgastes Brombenzol als Endcappingreagenz zugesetzt.

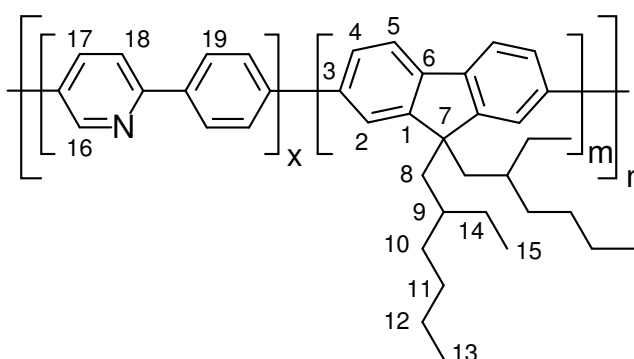
Zum Abbruch der Reaktion lässt man auf RT abkühlen, gibt 50 mL 2 M Salzsäure zu und für 15 min gerührt. Anschließend wird mit 200 mL Methylenchlorid verdünnt, die Phasen getrennt und die org. Phase 2 mal mit je 200 mL 2 M Salzsäure gewaschen. Die org. Phase wird mit 400 mL einer ges. Lösung von Na_4EDTA über Nacht kräftig gerührt und anschließend die mit NaHCO_3 -Lsg. ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Man engt am Rotationsverdampfer zur Trockne ein, löst das Polymer in möglichst wenig Methylenchlorid und filtriert über ein kurzes Pad aus Kieselgel. Man engt auf 30 mL ein und fällt das Polymer in 300 mL Aceton aus.

Das Polymer wird im Soxhletextraktor drei Tage mit Aceton zur Entfernung von Oligomeren extrahiert. Das verbleibende Polymer wird in Methylenchlorid gelöst und in Methanol ausgefällt.

Man erhält 428 mg (67%) des Polymers 28-(5%) als orangegelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = 7,98\text{--}6,72$ (m, copolymerisierter Ir-Komplex.); 7,82–7,72 (m, 2H, H^5); 7,68–7,41 (m, 5H, $\text{H}^{2,4}$); 2,36–1,98 (m, 4H, H^8); 1,09–0,75 (m, 22H, $\text{H}^{10\text{--}12,14,15}$); 0,75–0,52 (m, 8, $\text{H}^{9,13}$)
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = 150,8$ (C^1); 139,8 ($\text{C}^{3,6}$); 125,4 (C^4); 122,3 (C^2); 119,1 (C^5); 54,4 (C^7); 43,8 (C^8); 34,1 (C^9); 33,3 (C^{10}); 27,6 (C^{11}); 26,4 (C^{14}); 22,1 (C^{12}); 13,1 (C^{13}); 9,5 (C^{15})
$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = -109,51$ (m, 2F, F^{17}); $-111,0$ (m, 2F, F^{16})

A.25. Polymer 32-(10%)



1,730 g (6,29 mmol, 2,3 äq.) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 982 mg (6,29 mmol, 2,3 äq.) 2,2'-Bipyridin und 429 mg (3,96 mmol, 1,45 äq.) COD werden in 10 mL abs. entgastem Toluol und 3,5 mL DMF gelöst und 30 min bei 80°C unter Schutzgasatmosphäre erhitzt.

Es werden 1,349 g (2,46 mmol, 0,9 äq.) 2,7-Dibrom-9,9-Di(2-ethylhexyl)-fluoren und 86 mg (0,273 mmol, 0,1 äq.) 2-(4-Bromophenyl)-5-brompyridin in 10 mL abs. entgastem Toluol gelöst und in die oben bereitete Initiatorlösung überführt. Man lässt eine Woche bei 80°C reagieren. Zum Endcappen wird einen Tag vor Beendigung der Reaktion 50 μL entgastes Brombenzol zugefügt.

Zum Abbruch der Reaktion werden 10 mL 2 M Salzsäure zugegeben und 15 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Chloroform verdünnt und in einem Scheidetrichter 2 mal mit je 200 mL 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Anschließend wird mit ges. Na_4EDTA -Lsg. so lange extrahiert, bis die grüne Lumineszenz vollständig verschwunden ist. Die org. Phase wird danach mit 200 mL ges. Na_4EDTA -Lsg. über Nacht kräftig gerührt. Man trennt die Phasen und wäscht die org. Phase 2 mal mit je 100 mL Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und filtriert über eine kurze Kieselgelsäule.

Die Lösung wird so lange eingengt bis die Viskosität stark zugenommen hat (ca. 30 mL Restvolumen) und das Polymer in 400 mL dest. Aceton ausgefällt. Das

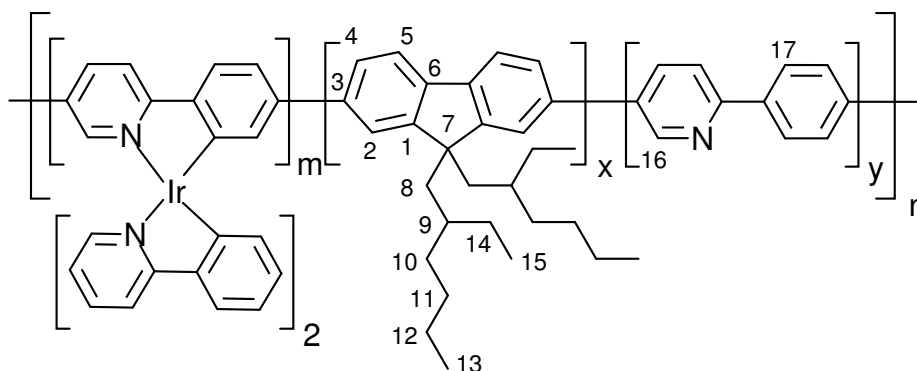
weiße Polymer wird abzentrifugiert und zur Entfernung von Oligomeren drei Tage im Soxhletextraktor mit Aceton extrahiert. Anschließend wird das Produkt in 10 mL dest. Toluol gelöst und in 400 mL dest. Methanol ausgefällt.

Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 778 mg (78%) **32**-(10%) als weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9,04 (s, 0,078H, H^{16}); 8,25 (m, 0,14H, H^{19}); 8,07 (m, 0,15H, H^{17}); 7,96 (m, 0,19H, H^{18}); 7,86 (m, 2H, H^5); 7,73–7,65 (m, 4H, $\text{H}^{2,4}$), 2,4–1,9 (m, 4H, H^8); 1,05–0,72 (m, 17H); 0,71–0,51 (m, 15H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 150,9 (C^1); 139,5 ($\text{C}^{3,6}$); 125,5 (C^4); 122,4 (C^2); 119,3 (C^5); 54,7 (C^7); 43,8 (C^8); 34,3 (C^9); 33,4 (C^{10}); 27,7 (C^{11}); 26,5 (C^{14}); 22,2 (C^{12}); 13,2 (C^{13}); 9,5 (C^{15})

A.26. Polymer 27-(10%) (polymeranalog)



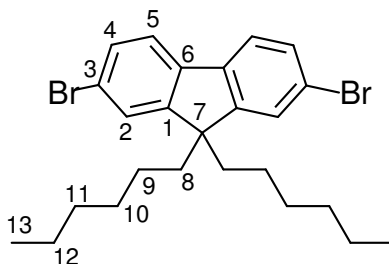
In einem entgasten Gemisch aus 10 mL Toluol und 10 mL Ethoxyethanol werden 250 mg (entspr. 0,684 mmol Ligandgruppen, 1 äq) des Polymers **32**, 1,468 g (1,369 mmol, 2 äq) $\text{Ir}_2(\text{ppy})_4\text{Cl}_2$ und 704 mg (2,74 mmol, 4 äq) Silbertriflat für 24 h auf 95°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung filtriert und der Feststoff mit Toluol nachgespült. Das Lösemittel wird anschließend am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt und der Rückstand in 5 mL Toluol aufgenommen. Durch Zugabe von 50 mL Methanol wird das Polymer ausgefällt und abfiltriert. Der Feststoff wird so lange mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat klar abläuft. Das Polymer wird anschließend über Nacht in einem Soxhletextraktor mit Aceton gewaschen.

Nach Trocknen erhält man 261 mg (98%) des Polymers **27**-(10%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = 9,04$ (s, 0,035H, H^{16}); 8,25 (m, 0,072H, H^{17}); 8,19–6,74 (m, Ir-Komplex.); 7,89–7,78 (m, 2H, H^5); 7,77–7,49 (m, 5H, $\text{H}^{2,4}$); 2,36–1,98 (m, 4H, H^8); 1,09–0,75 (m, 22H, $\text{H}^{10-12,14,15}$); 0,75–0,52 (m, 8, $\text{H}^{13,9}$)
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2):	$\delta = 150,8$ (C^1); 139,8 ($\text{C}^{3,6}$); 125,3 (C^4); 122,2 (C^2); 119,0 (C^5); 54,4 (C^7); 43,7 (C^8); 34,1 (C^9); 33,2 (C^{10}); 27,6 (C^{11}); 26,4 (C^{14}); 22,1 (C^{12}); 13,0 (C^{13}); 9,6 (C^{15})

A.27. 2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren



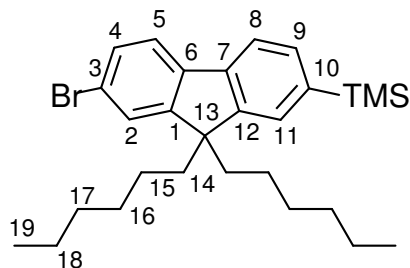
Die Synthese wird analog der Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren in Abschnitt: A.6 mit den nachfolgenden Änderungen durchgeführt:

- 10 g (30,8 mmol, 1 äq.) 2,7-Dibromfluoren
- 50 mL DMSO
- 20 mL 50%ige NaOH-Lösung
- 0,3 g (1,6 mmol) Benzyltrimethylammoniumchlorid
- 11,2 g (67,76 mmol, 2,2 äq.) 1-Bromhexan

Nach beendeter Aufreinigung (Entfernung von Monoalkylierungsprodukten) wird das erhaltene Öl in Ethanol umkristallisiert und anschließend über Nacht bei -21°C auskristallisieren gelassen.

Man erhält 13,36 g (81%) 9,9-Dihexyl-2,7-dibromfluoren als weiße Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):	$\delta = 7,73$ –7,47 (m, 2H, H^5); 7,46–7,40 (m, 4H, $\text{H}^{2,4}$); 1,91 (t, 4H, H^8); 1,19–0,98 (m, 12H, H^{10-12}); 0,77 (t, 6H, H^{13}); 0,60 (p, 4H, H^9)
$^{13}\text{-CNMR}$ (75 MHz, CDCl_3):	$\delta = 152,6$ (C^1), 139,1 (C^3); 130,1 (C^5); 126,2 (C^4); 121,5 (C^2); 121,1 (C^6); 55,7 (C^7); 40,2 (C^8); 31,4 (C^9); 29,5 (C^{10}); 23,6 (C^{11}); 22,5 (C^{12}); 13,9 (C^{13})

A.28. 2-Brom-7-trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren

13,29 g (27 mmol, 1 äq.) 2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren werden in 150 mL abs. THF gelöst und mittels eines Isopropanol/Trockeneisbades auf -78°C gekühlt^x.

Mittels einer Einwegspritze werden 17,9 mL (28,6 mmol, 1,06 äq.) 1,6 M *n*-BuLi langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 30 min bei -78°C gerührt. Anschließend werden 5 mL (39,5 mmol, 1,5 äq.) Trimethylsilylchlorid zugegeben, das Eisbad entfernt und bei RT über Nacht gerührt.

Man fügt 100 mL ges. Natriumchloridlösung und 100 mL Ether hinzu, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase 2 mal mit je 50 mL Ether. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumchloridlösung ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird das verbleibende Öl säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent aufgereinigt ($R_f=0,7$) wobei ein gelber Rückstand auf der Säule verbleibt.

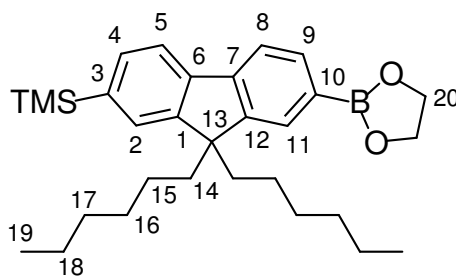
Man erhält nach Entfernen des Lösemittels 12,85 g (98%) 2-Brom-7-trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,62 + 7,54$ (m, 2H, $\text{H}^{5,8}$) ; 7,50–7,39 (m, 4H, $\text{H}^{1,4,9,11}$); 2,02–1,82 (m, 4H, H^{14}); 1,18–0,98 (m, 12H, H^{16-18}); 0,76 (t, 6H, H^{19}); 0,70–0,52 (m, 4H, H^{15}); 0,29 (s, 9H, TMS-H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 153,2 + 149,5$ ($\text{C}^{1,12}$); 142,3 + 140,6 + 140,1 + 139,6 ($\text{C}^{13,6,7,10}$); 131,9 + 129,8 + 127,5 + 126,2 + 121,1 + 119,0 ($\text{C}^{2,4,5,8,9,11}$); 55,5 (C^{13}); 40,0 (C^{14}); 31,3 (C^{15}); 29,5 (C^{16}); 23,6 (C^{17}); 22,4 (C^{18}); 13,9 (C^{19}); -0,1 (C^{TMS})

^xDie Lösung darf nicht durch ausgefallenes Edukt getrübt sein!

A.29. 2-(7-Trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan



Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 3,0 g (6,18 mmol, 1 äq.) 2-Brom-7-trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren in 100 mL abs. THF werden 2,7 mL *n*-Buli (2,5 M, 6,80 mmol, 1,1 äq.) in Hexan langsam zugetropft^{xi}. Die Lösung wird 20 min bei dieser Temperatur gerührt, bevor 4,3 mL (18,54 mmol, 3 äq.) Triisopropylborat auf einmal zugespritzt werden. Das Kühlbad wird entfernt und bei RT über Nacht nachgerührt.

Zur Hydrolyse werden 100 mL 2 M Salzsäure hinzugegeben, zwei Stunden gerührt und die Phasen getrennt. Die wäss. Phase wird 2 mal mit je 50 mL Ether ausgeschüttelt. Die org. Phasen werden vereinigt und das Lösemittel *ungetrocknet* am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen, unlöslicher Feststoff durch Filtration entfernt (Borsäure) und das Hexan komplett abdestilliert. Das verbleibende Öl wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat (3:1, v/v) $R_f=0,5$) aufgereinigt.

Nach Entfernen des Laufmittels wird das zurückbleibende Öl in 100 mL Methylenchlorid gelöst, 10 mL Ethylenglykol zugefügt und die Mischung über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

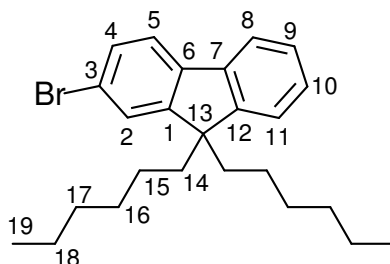
Das Lösemittel wird weitestgehend entfernt, der Rückstand in Hexan wieder gelöst und die Phasen getrennt (untere Phase Ethylenglykol). Nach Abdestillieren des Hexans verbleiben 1,62 g (55%) 7-Trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren-2-boronsäure-ethylenglykolester als farbloses Öl, welches nach mehrtägigem Stehen auskristallisiert. Der Feststoff kann bei Bedarf zur weiteren Aufreinigung aus Ethanol umkristallisiert werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,78 (d, 2H); 7,74–7,66 (m, 2H); 7,47 (d, 2H); 4,40 (s, 4H, H^{20}); 1,96 (t, 4H); 1,14–0,95 (m, 12H); 0,74 (t, 6H); 0,67–0,52 (m, 4H), 0,30 (s, 9H, TMS-H)

^{xi}Lösung färbt sich grün

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 150,4 + 150,2$ ($\text{C}^{1,12}$); $144,4 + 141,4 + 139,8$ ($\text{C}^{3,6,7}$); $133,6 + 131,7 + 129,1 + 127,6$ ($\text{C}^{2,4,9,11}$); $119,3 + 119,2$ ($\text{C}^{5,8}$); $66,0$ (C^{20}); $55,0$ (C^{13}); $40,0$ (C^{14}); $31,3$ (C^{15}); $29,5$ (C^{16}); $24,0$ (C^{17}); $22,4$ (C^{18}); $13,9$ (C^{19}); $-0,1$ (C^{TMS})

A.30. 2-Brom-9,9-dihexylfluoren



In einem 1 L-Schlenkkolben mit KPG-Rührer werden 20 g (81,6 mmol, 1 äq.) 2-Bromfluoren und 1 g (0,055 äq.) Benzyltrimethylammoniumchlorid in 150 mL entgastem DMSO suspendiert. Man fügt unter gutem Rühren langsam 74 mL einer 50%igen KOH-Lösung hinzu, wobei sich die Lösung orange färbt. Nach ca. 15 min werden 24,2 mL (171,4 mmol, 2,1 äq.) 1-Bromhexan hinzugefügt und die tiefviolette Lösung noch 18 h bei RT rühren gelassen.

Man verdünnt mit 150 mL MTBE und 75 mL Wasser und rührt noch 15 min, überführt in einen Scheidetrichter und setzt nochmals 150 mL MTBE zu. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit 150 mL MTBE ausgeschüttelt und die vereinigten org. Phasen so lange mit ges. Kochsalzlösung gewaschen, bis die Farbe der Lösung orange geworden ist. Man trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der ölige Rückstand wird mit Hexan an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt (R_f -Wert: 0,85) und der Eluent destillativ entfernt.

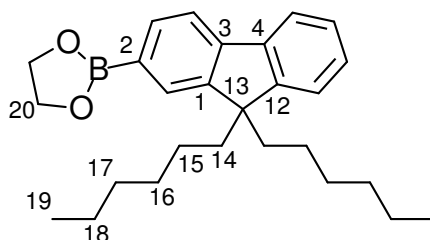
Zur Entfernung von Monoalkylierungsprodukten wird die Aufreinigung analog der Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren (Abschnitt A.6) durchgeführt.

Man erhält 26,7 g (79%) 2-Brom-9,9-dihexylfluoren als leicht gelbliches Öl.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,67\text{--}7,62$ (m, 1H, H^8); $7,54$ (d, 1H, H^5); $7,56\text{--}7,41$ (m, 2H, $\text{H}^{4,11}$); $7,35\text{--}7,25$ (m, 3H, $\text{H}^{2,9,10}$); $1,95\text{--}1,88$ (m, 4H, H^{14}); $1,16\text{--}1,00$ (m, 12H, $\text{H}^{16\text{--}18}$); $0,76$ (t, 6H, H^{19}), $0,62\text{--}0,56$ (m, 4H, H^{15})

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 153,4$ (C^{12}); 150,7 (C^1); 140,5 + 140,4 ($\text{C}^{6,7}$); 130,3 (C^{11}); 127,8 (C^9); 127,3 (C^{10}); 126,5 (C^4); 123,3 (C^2); 121,4 + 121,3 ($\text{C}^{3,5}$); 120,1 (C^8); 55,8 (C^{13}); 40,7 (C^{14}); 31,9 (15); 31,9 (C^{16}); 30,0 (C^{17}); 23,0 (C^{18}); 14,4 (C^{19})

A.31. 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan



Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 10 g (24,2 mmol, 1 äq.) 2-Brom-9,9-dihexylfluoren in abs. THF werden 16,03 mL (25,65 mmol, 1,06 äq.) *n*-BuLi in Hexan (1,6 M) langsam zugetropft und 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt.

16,8 mL (73 mmol, 3 äq.) Triisopropylborat werden auf einmal bei -78°C zugegeben und die Lösung auf RT aufwärmen gelassen. Man lässt über Nacht nachrühren.

Man fügt 100 mL 2 M Salzsäure zu und rührt noch 2 h. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumchloridlösung ausgeschüttelt. Man engt *ungetrocknet* bis zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in Hexan auf und filtriert unlösliche Bestandteile ab. Man destilliert das Lösemittel weitestgehend ab und reinigt das erhaltene Öl säulenchromatographisch an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat (3/1; v/v), $R_f=0,5$) auf.

Nach Entfernen des Eluenten wird der Rückstand in 500 mL Methylenchlorid gelöst, mit 10 mL Ethylenglycol versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

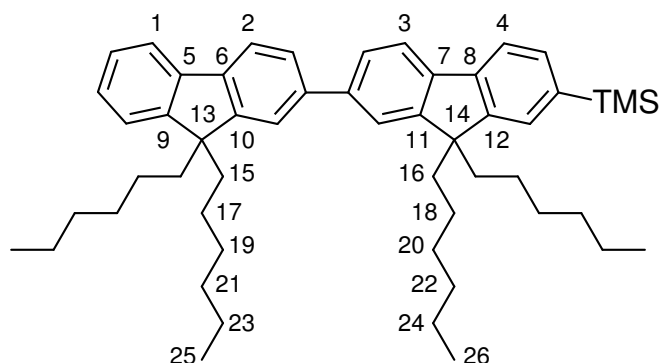
Man entfernt das Lösemittel, löst das verbleibende Öl in Hexan, trennt die untere Phase (Ethylenglycol) ab und schüttelt noch mit wenig mit Wasser aus.

Man erhält 5,87 g (60%) 9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,84$ – $7,80$ (m, 2H); 7,75– $7,72$ (m, 2H); 7,36– $7,27$ (m, 3H); 4,43 (s, 4H, H^{20}); 2,02– $1,96$ (m, 4H, H^{14}); 1,14– $1,01$ (m, 12H, H^{16-18}); 0,76 (t, 6H, H^{19}); 0,62– $0,58$ (m, 4H, H^{15})

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 151,3 + 150,0$ ($\text{C}^{1,12}$); $144,4 + 140,8$ ($\text{C}^{3,4}$); $133,7$; $129,0$; $127,6$; $126,7$; $122,9$; $120,1$; $119,2$; $66,0$ (C^{20}); $55,0$ (C^{13}); $40,3$ (C^{14}); $31,5$ (C^{15}); $29,7$ (C^{16}); $23,7$ (C^{17}); $11,6$ (C^{18}); $14,0$ (C^{19})

A.32. 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren



1,6 g (3,87 mmol, 1,1 äq.) 2-Brom-9,9-dihexylfluoren in 50 mL absolutem und entgastem THF werden bei -78°C mit 2,46 mL (3,94 mmol, 1,12 äq.) *n*-BuLi in Hexan (1,6 M) versetzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Man fügt anschließend 0,56 g (4,1 mmol, 1,06 äq.) in absolutem und entgastem THF gelöstes, frisch geschmolzenes^{xii} Zinkchlorid zu und lässt auf RT aufwärmen.

In dieser Zeit werden 1,71 g (3,52 mmol, 1 äq.) 2-Bromo-7-trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren und 81 mg (0,07 mmol, 0,02 äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in 10 mL entgastem THF gelöst. Man fügt (per Überführungskanüle) die oben bereitete Zinkorganyllösung zu und erhitzt zwei Tage unter Rückfluss (Inertgas!).

Nach dem Abkühlen wird das Lösemittel vollständig entfernt und in 100 mL Diethylether gelöst und 3 mal mit je 50 mL 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden 2 mal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden 3 mal mit je 50 mL ges. Natriumchloridlösung ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet.

Nach Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Hexan, anschließend Hexan/Metylenchlorid 95/5 (v/v)) (Das Produkt leuchtet bei Anregung 360 nm blau und bei 256 nm violett.).

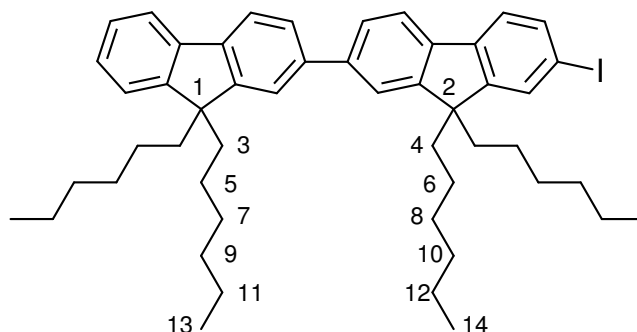
Man erhält 4,0 g (84%) 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren als farbloses hochviskoses Öl.

^{xii}Langsam mit Heissluftfön (nicht Flamme!) erhitzen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,8\text{--}7,75$ (m, 2H, $\text{H}^{3,4}$); $7,70\text{--}7,71$ (m, 2H, $\text{H}^{1,2}$); $7,68\text{--}7,66$ (m, 4H); $7,55\text{--}7,51$ (m, 2H); $7,40\text{--}7,29$ (m, 3H); $2,12\text{--}2,02$ (m, 8H, $\text{H}^{15,16}$); $1,2\text{--}1,03$ (m, 24H, $\text{H}^{19\text{--}24}$); $0,80\text{--}0,75$ (m, 12 H, $\text{H}^{25,26}$); $0,73\text{--}0,60$ (m, 8H, $\text{H}^{17,18}$); $0,32$ (s, 9H, TMS-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 152,9 + 152,7 + 152,3 + 151,4$ ($\text{C}^{9\text{--}12}$); $142,6 + 142,0 + 141,9 + 141,7 + 141,6 + 141,5$ ($\text{H}^{5\text{--}8}$); $140,4$; $133,1$; $129,0$; $128,2$; $127,9$; $127,2$; $124,2$; $122,8$; $122,7$; $121,2$; $121,0$; $120,9$; $120,1$; $56,4 + 56,3$ ($\text{C}^{13,14}$); $41,5 + 41,3$ ($\text{C}^{15,16}$); $32,7 + 32,6$ ($\text{C}^{17,18}$); $30,9 + 30,7$ ($\text{C}^{19,20}$); $25,1 + 25,0$ ($\text{C}^{21,22}$); $23,8 + 23,7$ ($\text{C}^{23,24}$); $15,0$ ($\text{C}^{25,26}$); $-0,9$ (TMS-C)

A.33. 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-iodo-9,9-dihexylfluoren



2,40 g (3,25 mmol, 1 äq.) 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-trimethylsilyl-9,9-dihexylfluoren in 100 mL Methylenchlorid bei 0°C mit 4,9 mL einer 1 M Lösung von ICl in Methylenchlorid versetzt und bei dieser Temperatur für 30 Minuten gerührt.

Der Ansatz wird durch Zugabe von 20 mL einer 2 M NaOH-Lösung gequencht, die org. Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert über eine kurze Säule aus Kieselgel und engt das Filtrat zur Trockne ein. Das Produkt kristallisiert nach Stehen über Nacht in weißen bis leicht violetten Nadeln. Zur weiteren Aufreinigung kann das Produkt aus Ethanol umkristallisiert werden^{xiii}.

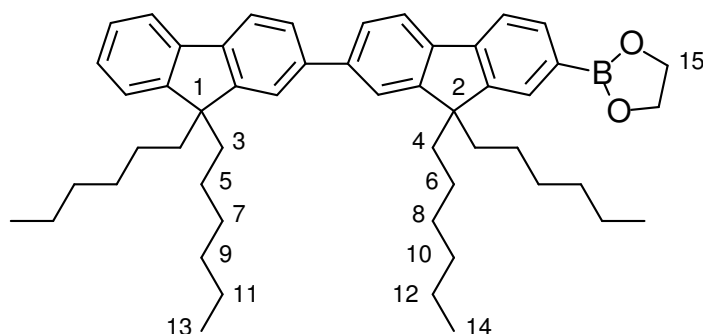
Man erhält 2,55 g (99%) 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-iodo-9,9-dihexylfluoren.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,89\text{--}7,74$ (m, 4H); $7,70\text{--}7,63$ (m, 5H); $7,51$ (d, 1H); $7,25\text{--}7,39$ (m, 3H); $2,12\text{--}1,95$ (m, 8H, $\text{H}^{3,4}$); $1,19\text{--}1,04$ (m, 24H, $\text{H}^{7\text{--}12}$); $0,8\text{--}0,72$ (m, 12H, $\text{H}^{13,14}$); $0,71\text{--}0,61$ (m, 8H, $\text{H}^{35,6}$)

^{xiii}In 10 mL/g heissem Ethanol lösen und die Lösung bis zur beginnenden Trübung einengen. Anschließend bei -20°C auskristallisieren lassen.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 152,8; 150,8; 150,3; 150,2; 150,1; 140,4; 140,2; 140,0; 139,8; 139,7; 139,5; 138,7; 138,5; 135,1; 131,5; 126,3; 126,0; 125,4; 125,3; 125,2; 122,2; 120,7; 120,6; 119,3; 119,2; 119,1; 118,9; 54,8 + 54,4 (\text{C}^{1,2}); 39,5 + 39,4 (\text{C}^{3,4}); 30,7 + 30,6 (\text{C}^{5,6}); 28,9 + 28,8 (\text{C}^{7,8}); 23,1 + 23,0 (\text{C}^{9,10}); 21,7 (\text{C}^{11,12}); 13,0 (\text{C}^{13,14})$

A.34. 2-(7-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan



2,148 g (2,71 mmol, 1 äq.) 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-iodo-9,9-dihexylfluoren werden in 100 mL abs. THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Mittels einer Spritze werden 1,75 mL (2,8 mmol, 1,03 äq.) *n*-BuLi in Hexan (1,6 M) zugetropft und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Man gibt 1,88 mL (8,13 mmol, 3 eq) Triisopropylborat auf einmal hinzu und lässt über Nacht rühren.

Man entfernt das Lösemittel und löst den Rückstand in Diethylether. Zur Hydrolyse werden 20 mL 2 M Salzsäure zugesetzt und 30 Minuten gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige mit 50 mL Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden 2 mal mit je 50 mL Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan (1/3 (v/v)) säulenchromatographisch aufgereinigt. Der Eluent wird abdestilliert, der Rückstand mit 10 mL Ethylenglycol und 50 mL Methylenchlorid versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

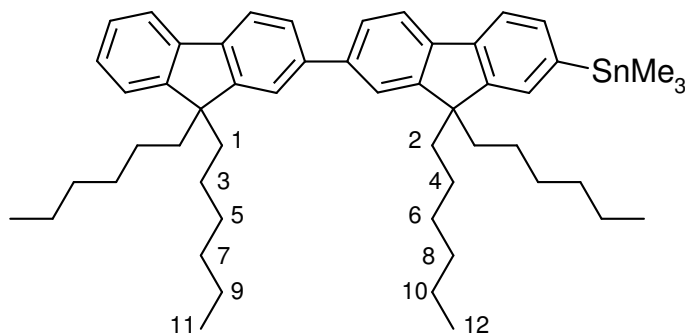
Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die org. Phase mit wenig Wasser ausgeschüttelt.

Nach Entfernen des Lösemittels erhält man 1,04 g (52%) 2-(7-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan als farbloses Harz.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7,84–7,74 (m, 6H); 7,70–7,65 (m, 4H); 7,40–7,31 (m, 3H); 4,40 (s, 4H, H^{15}); 2,13–2,99 (m, 8H, $\text{H}^{3,4}$); 1,16–1,01 (m, 24H, H^{7-12}); 0,81–0,74 (t; 12H, $\text{H}^{13,14}$); 0,72–0,60 (m, 8H, $\text{H}^{5,6}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 151,3; 150,7; 150,2; 149,5; 143,2; 140,4; 140,0; 139,7; 139,6; 139,2; 132,9; 128,3; 126,3; 125,3; 125,3; 125,2; 122,2; 120,73; 120,7; 119,6; 119,0; 118,9; 118,4; 65,5 (C^{15}); 54,5 ($\text{C}^{1,2}$); 39,5 ($\text{C}^{3,4}$); 30,8 ($\text{C}^{5,6}$); 30,7 ($\text{C}^{7,8}$); 28,9 ($\text{C}^{9,10}$); 23,1 ($\text{C}^{11,12}$); 21,8 ($\text{C}^{13,14}$)

A.35. 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-trimethylstannyl-9,9-dihexylfluoren



603 mg (0,76 mmol, 1 äq.) 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-iodo-9,9-dihexylfluoren, 498 mg (1,52 mmol, 2 äq.) Hexamethyldistannan werden in absolutem und entgastem 1,4-Dioxan gelöst und mit 18 mg (0,15 mmol, 0,02 äq.) Tetrakistriphenylphosphin-palladium(o) versetzt. Man erhitzt 2 d unter Rückfluss (Inertatmosphäre!).

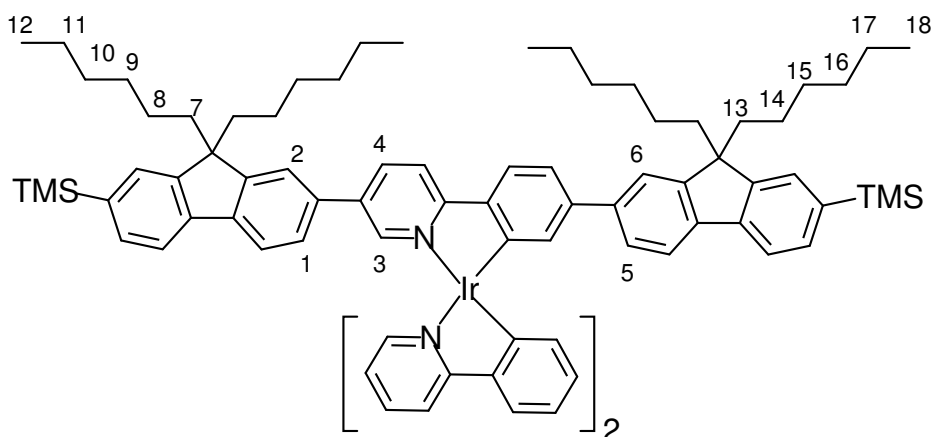
Man entfernt das Lösemittel, löst den Rückstand in Diethylether und schüttelt 2 mal mit je 30 mL Neutralpuffer^{xiv} aus. Der Ether wird entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie auf Umsatz untersucht. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Man erhält 2-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-7-trimethylstannyl-9,9-dihexylfluoren als leicht grünliches Öl.

^{xiv} Äquimolare Mengen Mono- und Dinatriumphosphat.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7,79 (d, 2H); 7,75 (d, 2H); 7,29–7,63 (m, 4H); 7,49 (d, 2H); 7,41–7,28 (m, 8H; Verunreinigung mit PPh_3 bzw. OPPh_3); 2,15–1,95 (m, 8H, $\text{H}^{1,2}$); 1,17–1,02 (m, 24H, H^{5-10}); 0,83–0,60 (m, 20H, $\text{H}^{11,12,3,4}$); 0,32 (dt, 9H, Sn-CH_3)

A.36. Lumophor 77



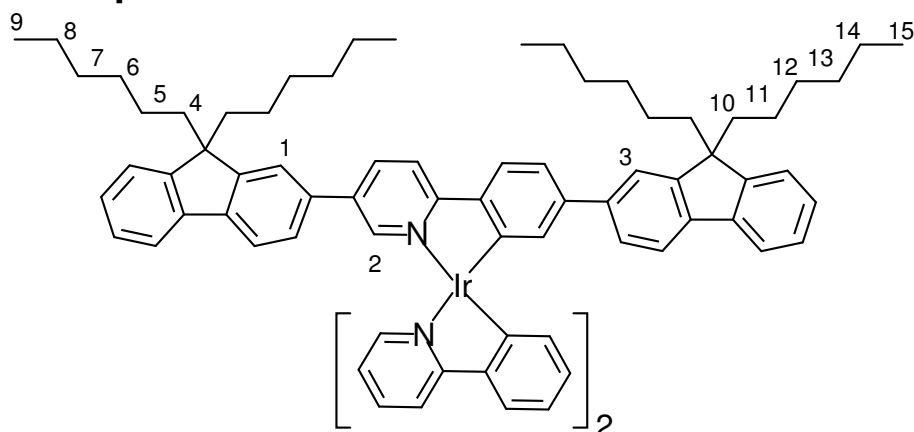
50 mg (0,062 mmol, 1 äq.) $\text{Ir(ppy)}_2(\text{dbrppy})$ und 133 mg (0,279 mmol, 4,5 äq.) 2-(9,9-Dihexyl-7-trimethylsilylfluoren-2-yl)-1,3-dioxoborolan werden in 10 mL abs. und entgastem THF gelöst, mit 1,4 mg $\text{Pd[P(Ph)}_3\text{]}_4$ in 5 mL entgastem THF und 5 mL einer 2M K_2CO_3 -Lsg. versetzt. Man erhitzt 3 Tage bei 80°C.

Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit jeweils 10 mL Toluol und Wasser verdünnt die Phasen getrennt und die wässrige Phase 2 mal mit 20 mL Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden mit 20 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (4:1 (v/v); $R_f=0,3$) aufgereinigt.

Man erhält das Lumophor **77** in einer Ausbeute von 45,3 mg (50%) als orange-roten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8,05–7,95 (m, 4H, H^4); 7,88 (s, 1H, H^3); 7,80–7,62 (m, 11H); 7,52–7,46 (m, 4H); 7,42 (d, 1H); 7,37 (d, 1H, H^1); 7,32 (s, 1H); 7,28 (d, 1H, H^5); 7,19 (s, 1H, H^2); 7,15 (s, 1H, H^6); 7,02–6,82 (m, 8H); 2,06–1,80 (m, 8H, $\text{H}^{7,13}$); 1,16–0,97 (m, 24H, $\text{H}^{9-11,15-17}$); 0,80–0,70 (m, 12H, $\text{H}^{12,18}$); 0,65–0,48 (m, 8H, $\text{H}^{8,14}$); 0,314+0,308 (2×s, 18H, Si- CH_3)

A.37. Lumophor 82



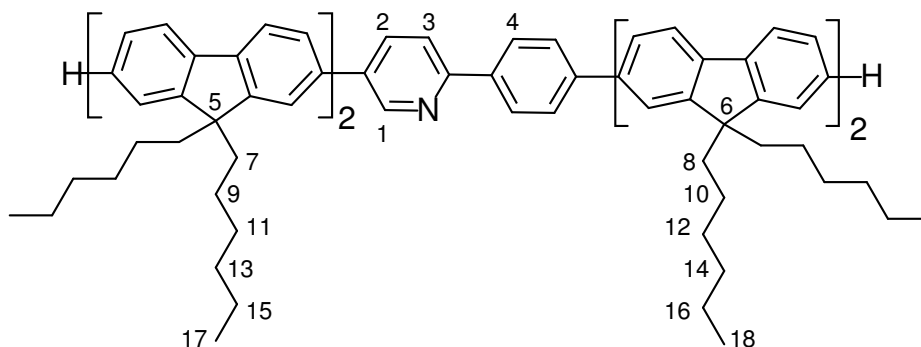
20 mg (0,025 mmol, 1 äq.) $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dbrppy})$ und 40 mg (0,1 mmol, 4 äq) 2-(9,9-Dihexylfluoren)-1,3,2-dioxoborolan und 0,6 mg (2 Mol%) $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_4$ werden in 15 mL entgastem THF gelöst und mit 10 mL einer 2 M K_2CO_3 -Lsg. versetzt. Man erhitzt 5 d unter Rückfluß.

Nach dem Abkühlen wird mit 10 mL Ether verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase 2 mal mit je 10 mL Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden 2 mal mit je 50 mL 2 N Salzsäure und anschließend mit ges. NaCl-Lsg. ausgeschüttelt. Man trocknet über Na_2SO_4 und reinigt nach Entfernen des Lösemittels säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Hexan/Ethylacetat, 4:1; v/v) auf.

Man erhält 17,2 mg (52%) des Lumophors 82 als orangeroten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8,05–7,96 (m, 4H); 7,88 (s, 1H, H^2); 7,81–7,61 (m, 11H); 7,42 (d, 1H); 7,39–7,25 (m, 9H); 7,19 (s, 1H, H^1); 7,14 (s, 1H, H^3); 7,02–6,83 (m, 8H); 2,04–1,81 (m, 8H); 1,16–0,97 (m, 24H); 0,80–0,73 (m, 12H); 0,62–0,48 (m, 8H)

A.38. 2-(4-(7-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-phenyl)-5-(7-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-pyridin
89



294 mg (0,399 mmol, 2,1 äq.) 2-(7-(9,9-Dihexylfluoren-2-yl)-9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3-dioxoborolan und 59 mg (0,19 mmol, 1 äq.) 2-(4-Bromphenyl)-5-brompyridin werden in 10 mL entgastem THF gelöst. Man fügt 2,2 mg $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_4$ in 3 mL entgastem THF und 5 mL einer 2 M K_2CO_3 -Lsg. hinzu und erhitzt 5 d unter Rückfluss.

Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 20 mL Toluol und 10 mL Wasser verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird 2 mal mit je 10 mL Toluol extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 20 mL 2 M Salzsäure und anschließend 3 mal mit je 20 mL Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels wird der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Methylenchlorid (3:1 (v/v)) aufgereinigt^{xv} (Wechselwirkung des Pyridinstickstoffes mit der stationären Phase).

Man erhält 259 mg (92%) der Substanz **89** als leicht gelben Feststoff.

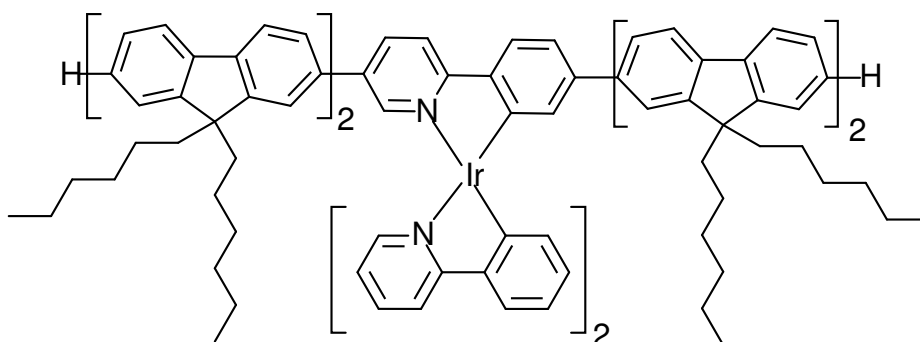
Die Substanz weist eine starke Empfindlichkeit gegenüber Photooxidation auf. Die blaue Lumineszenz geht dabei in eine intensiv grüne über während eine stärkere Gelbfärbung eintritt.

¹H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8,98 (s, 1H, H¹); 8,26 (d, 2H, H⁴); 8,12 (d, 1H, H²); 7,97 (d, 1H, H³); 7,91–7,84 (m 6H); 7,82 (d, 2H); 7,77 (d, 2H); 7,45–7,66 (m, 12H); 7,43–7,32 (m, 6H); 2,20–1,99 (m, 16H, H^{7,8}); 1,20–1,03 (m, 48H, H^{11–16}); 0,78 (t, 24H, H^{17,18}); 0,74–0,62 (m, 16H, H^{9,10})

^{xv}Läuft als gelbe Bande auf der Säule, die ihre Farbe beim Verlassen verliert.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 155,9; 152,9; 152,7; 152,3; 151,9; 148,9;$
 $142,9; 141,74; 141,66; 141,59; 141,4; 141,2;$
 $140,7; 140,5; 140,1; 138,5; 137,2; 136,1; 135,7;$
 $128,2; 127,9; 127,6; 126,9; 126,8; 126,7; 123,8;$
 $122,3; 122,2; 121,1; 120,9; 120,8; 120,7; 120,6;$
 $120,4; 56,3 + 56,2 + 56,0 (\text{C}^{5,6}); 41,1 (\text{C}^{7,8}); 32,3$
 $(\text{C}^{9,10}); 30,5 (\text{C}^{11,12}); 24,7 + 24,6 (\text{C}^{13,14}); 23,3$
 $(\text{C}^{15,16}); 14,5 (\text{C}^{17,18})$

A.39. Lumophor 87



200 mg (0,135 mmol, 1 äq.) des Liganden **89** 579 mg (0,54 mmol, 4 äq.) Tetrakis-(2-phenylpyridin- C^2, N')(μ -dichloro)diiridium und 278 mg (1,08 mmol, 8 äq.) Silbertrifluormethansulfonat werden in 15 mL Ethoxyethanol 18 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 10 mL Toluol und 10 mL Wasser, trennt die Phasen und schüttelt die wäss. nochmals mit 10 mL Toluol aus. Die vereinigten org. Phasen werden 2 mal mit je 20 mL Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel mittels eines Lösemittelgradienten von Hexan zu Hexan/Ethylacetat (1:1 (v/v)) eluiert.

Wegen der geringen Menge an Substanz wurde die Ausbeute nicht bestimmt.

MS (LDI) $m/z = 3315,02 (\text{Ir}(\text{Fl-Fl-ppy-Fl-Fl})_2(\text{ppy})^+, 92\%);$
 $3160,83 (\text{Ir}(\text{Fl-Fl-ppy-Fl-Fl})_2^+, 17\%); 1985,5 (\text{M}^+;$
 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{Fl-Fl-ppy-Fl-Fl})^+, 80\%); 1830,8 (\text{M}^+-\text{ppy},$
 $100\%);$

Abkürzungsverzeichnis

abs.....	absolut
bipy.....	2,2'-Bipyridin
BuLi.....	Buthyllithium
COD.....	Cyclooctadien
COSY.....	Correlated Spectroscopy
d.....	Dublett (Spektrenzuordnung)
dba.....	Dienzylidenaceton
dd.....	Doppeldoublett (Spektrenzuordnung)
δ	Chemische Verschiebung
dfppy.....	2-(4,6-Difluorphenyl)-pyridin-Ligand
dfppz.....	1-(4,6-Difluorphenyl)-pyrazol-Ligand
DMF.....	N,N-Dimethylformamid
DMSO.....	Dimethylsulfoxid
dppp.....	1,3-Bis(diphenylphosphano)propylen
EDTA.....	Ethylendiamintetraessigsäure
EL.....	Elektrolumineszenz
η	Quanteneffizienz
<i>fac</i>	facial (Komplexgeometrie)
GPC.....	Gelpermeations-Chromatographie
HMBC.....	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HOMO.....	Highest Occupied Molecular Orbital, Höchstes besetztes Molekülorbital
HSQC.....	Heteronuclear Single Quantum Coherence
ISC.....	Inter System Crossing
kDa.....	Kilodalton
LDI-TOF.....	Light Dissorption Ionisation-Time Of Flight
LUMO.....	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m.....	Masse
m.....	Multiplett (Spektrenzuordnung)
MeOppy.....	2-(5-Methoxyphenyl)-pyridin-Ligand
<i>mer</i>	meridional (Komplexgeometrie)
MS.....	Massenspektroskopie
<i>n</i>	Brechungsindex

NMR.....	Nuclear Magnetic Resonance, kernmagnetische Resonanz
NOESY.....	Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy
OLED.....	Organic Light Emitting Diode, Organische Leuchtdiode
p.....	Pentett (Spektrenzuordnung)
PDI.....	Polydispersitätsindex
PEDOT.....	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)
PF.....	Polyfluoren
Ph.....	Phenyl
PL.....	Photolumineszenz
<i>P_n</i>	Polymerisationsgrad
PLED.....	Polymer organic Light Emitting Diode
ppm.....	Parts per million (Spektrenzuordnung)
PPP.....	Poly(<i>p</i> -phenylen)
PPV.....	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen)
ppy.....	2-Phenylpyridin-Ligand
ppz.....	1-Phenylpyrrol-Ligand
PSS.....	Polystyrolsulfonat
q.....	Quartett (Spektrenzuordnung)
ROESY.....	Rotating-frame NOE Spectroscopy
RT.....	Raumtemperatur
s.....	Singulett (Spektrenzuordnung)
SEC.....	Size exclusion chromatography, Größenausschluss- chromatographie
SMOLED.....	Small Molecule Organic Light Emitting Diode
T.....	Temperatur
t.....	Triplett (Spektrenzuordnung)
THF.....	Tetrahydrofuran
TMEDA.....	Tetramethylethyldiamin
TMS.....	Trimethylsilyl
TOCSY.....	Total Correlated Spektroskopie
VR.....	Vibronische Relaxation

Literaturverzeichnis

1. Holonyak, N.; Bevacqua, S. F. *Appl. Phys. Lett.* **1962**, *1*, 82.
2. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
3. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
4. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 578.
5. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
6. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210.
7. Granstrom, M.; Petritsch, K.; Archiebald Cox Arias, A. L.; Andersson, M. R.; Friend, R. H. *Nature* **1998**, *395*, 257.
8. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416.
9. Bao, Z. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 227.
10. de Gans, B.-J.; Duineveld, P. C.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 203.
11. Kawase, T.; Moriya, S.; Newsome, C. J.; Shimoda, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 3649.
12. Kawase, T.; Shimoda, T.; Newsome, C.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Thin Solid Films* **2003**, *438-439*, 279.
13. Street, R. A.; Wong, W. S.; Ready, S. E.; Chabinyc, M. L.; Arias, A. C.; Limb, S.; Salleo, A.; Lujan, R. *Materials Today* **2006**, *9*, 32.
14. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
15. Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
16. Helfrich, W.; Schneider, W. G. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229.

17. Pei, Q. B.; Yu, G.; Yang, Y.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *269*, 1086.
18. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422.
19. Segal, M.; Baldo, M. A.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Soos, Z. G. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 75211.
20. Wilson, J. S.; Dhoot, A. S.; Seeley, A. J. A. B.; Khan, M. S.; Kohler, A.; Friend, R. H. *Nature* **2001**, *413*, 828.
21. Greenham, N. C.; Friend, R. H.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 491.
22. Franck, J. *Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536.
23. Condon, E. U. *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858.
24. Wohlgenannt, M.; Graupner, W.; Leising, G.; Vardeny, Z. V. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 5321.
25. Colaneri, N. F.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Spangler, C. W. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 11670.
26. Brown, A.; Pichler, K.; Greenham, N.; Bradley, D.; Friend, R.; Holmes, A. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 61.
27. Hertel, D.; Setayesh, S.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Müllen, K.; Bässler, H. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 65.
28. Romanovskii, Y. V.; Bässler, H. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 51.
29. Hertel, D.; Bässler, H.; Guenter, R.; Scherf, U. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10007.
30. Schweitzer, B.; Arkhipov, V. I.; Scherf, U.; Bässler, H. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 57.
31. Gao, Z.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T.; Chen, R.-M.; Luh, T.-Y.; Shi, J.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 865.
32. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304.
33. Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.

34. Kido, J.; Hayase, H.; Hongawa, K.; Nagai, K.; Okuyamaa, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2124.
35. Dirr, S.; Böhler, A.; Wiese, S.; Johannes, H.-H.; Kowalsky, W. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 1457.
36. Heeger, A. J.; Braun, D. *WO92/16023* **1992**.
37. Wudl, F.; Srdanov, G. *US 5189136* **1993**.
38. Rehahn, M.; Schlüter, A.; Wegner, G. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1991.
39. Yang, Y.; Pei, Q.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys* **1996**, *79*, 934.
40. Scherf, U.; Müllen, K. *Makromol. Chem. Rapid. Commun* **1991**, *12*, 489.
41. Scherf, U. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853.
42. Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 1676.
43. Huber, J.; Müllen, K.; Salbeck, J.; Schenp, H.; Scherf, U.; Stehlin, T.; Stern, R. *Acta Polym* **1994**, *45*, 244.
44. Köhler, A.; Grüner, J.; Friend, R. H.; Müllen, K.; Scherf, U. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 456.
45. Lemmer, U.; Heun, S.; Mahrt, R. F.; Scherf, U.; Siegner, M. H. U.; Müllen, E. O. G. K.; Bässler, H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 373.
46. Graupner, W.; Leising, G.; Lanzani, G.; Nisoli, M.; Silvestri, S. D.; Scherf, U. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 95.
47. Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Long, X.; Chamberlain, T.; Inbasekaran, M.; Woo, E.; ; Soliman, M. *Acta Polym* **1998**, *49*, 439.
48. Teetsov, J.; Fox, M. A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2117.
49. Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810.
50. Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.
51. Setayesh, S.; Marsitzky, D.; Müllen, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016.
52. Kern, W.; Gehm, R. *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 334.
53. Wirth, H.; Müller, R.; Kern, W. *Die Makromolekulare Chemie* **1964**, *77*, 90.

-
54. Speight, J. G.; Kovacic, P.; Koch, F. W. *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.* **1971**, *C5*, 295.
55. Kovacic, P.; Jones, M. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357.
56. Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegner, G.; Feast, W. J. *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
57. Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegner, G. *Polymer* **1989**, *30*, 1054.
58. Schiavon, G.; Zotti, G.; Bontempelli, G. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *186*, 191.
59. Fukada, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433.
60. Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1941.
61. Mizaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Comm.* **1981**, *11*, 513.
62. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
63. Miller, R. B.; Dugar, S. *Organometallics* **1984**, *3*, 1261.
64. Ranger, M.; Leclerc, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1597.
65. Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686.
66. Ranger, M.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3306.
67. Blondin, P.; Bouchard, J.; Beaupré, S.; Belletete, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5874.
68. Donat-Bouillud, A.; Lévesque, I.; Tao, Y.; D'Iorio, M.; Beaupré, S.; Blondin, P.; Ranger, M.; Bouchard, J.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1931.
69. Wu, W.; Woo, E. P.; Inbasekaran, M. *US5777070* **1998**.
70. Bernius, M.; Inbasekaran, M.; Woo, E.; Wu, W.; Wujkowski, L. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 55.
71. Campi, E. M.; Jackson, W. R.; Marcuccio, S. M.; Naeslund, C. G. M. *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1994**, 2395.
72. Gillmann, T.; Weeber, T. *Synlett* **1994**, 649.
73. Song, Z. Z.; Wong, H. N. C. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 33.
74. Moreno-Manas, M.; Perez, M.; Pleixats, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2346.

75. Smith, K. A.; Campi, E. M.; Jackson, W. R.; Marcuccio, S.; Naeslund, C. G. M.; Deacon, G. B. *Synlett* **1997**, 131.
76. Wong, M. S.; Zhang, X. L. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4087.
77. Semmelhack, M. F.; Helquist, P. M.; Jones, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5908.
78. Kiso, Y.; Yamamoto, K.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.
79. Yamamoto, T.; Yamamoto, A. *Chem. Lett.* **1977**, 6, 354.
80. Yamamoto, T.; Hayashi, Y.; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2091.
81. Yamamoto, T.; Ito, T.; Kubota, J. *Chem. Lett* **1988**, 17, 153.
82. Yamamoto, T.; Wakabayashi, S.; Osakada, K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 223.
83. Morell, D. G.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7262.
84. Smith, G.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem* **1980**, 198, 199.
85. Semmelhack, M. F.; Helquist, P.; Jones, L. D.; Keller, L.; Mendelson, L.; Ryno, L. S.; Smith, J. G.; Stauffer, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6460.
86. Abila, M.; Yamamoto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1999**, 72, 125.
87. Weinfurtner, K.-H.; Fujikawa, H.; Tokito, S.; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2502.
88. Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Meghdadi, F.; List, E. J. W.; Leising, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 946.
89. Sainova, D.; Miteva, T.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1810.
90. Miteva, T.; Meisel, A.; Knoll, W.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Müller, D. C.; Meerholz, K.; Yasuda, A.; Neher, D. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 565.
91. Bliznyuk, V. N.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Klärner, G.; Miller, R. D.; Miller, D. C. *Macromolecules* **1999**, 32, 361.
92. Romaner, L.; Heimel, G.; Wiesenhofer, H.; de Freitas, P. S.; Scherf, U.; Bredas, J.-L.; Zojerrand, E.; List, E. J. W. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4667.

-
93. Yang, X. H.; Neher, D.; Spitz, C.; Zojer, E.; Bredas, J. L.; Guntner, R.; Scherf, U. *J. Chem Phys* **2003**, *119*, 6832.
94. Gaal, M.; List, E. J. W.; Scherf, U. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4236.
95. Hintschich, S. I.; Rothe, C.; Sinha, S.; Monkman, A. P.; de Freitas, P. S.; Scherf, U. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12017.
96. Li, J.; Li, M.; Bo, Z. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6930.
97. Chi, C.; Im, C.; Enkelmann, V.; Ziegler, A.; Lieser, G.; Wegner, G. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6833.
98. Montilla, F.; Mallavia, R. *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 71.
99. Liu, L.; Qiu, S.; Wang, B.; Zhang, W.; Lu, P.; Xie, Z.; Hanif, M.; Ma, Y.; Shen, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23366.
100. List, E. J. W.; Guentner, R.; de Freitas, P. S.; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374.
101. Kasahara, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 1272.
102. Cockburn, B. N.; Howe, B. V.; Keatin, T.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. *J. Chem. Soc. Trans. Dalton* **1973**, 404.
103. Nonoyama, M.; Yamasaki, K. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 943.
104. Nonoyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 767.
105. Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647.
106. Hiraki, K.; Obayashi, Y.; Oki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1372.
107. Bruce, M. L.; Goodall, B. L.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, 343.
108. Yin, C. C.; Deeming, A. J. *J. Chem. Soc. Trans. Dalton* **1975**, 2091.
109. Spellane, P. J.; Watts, R. J.; Curtis, C. J. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4060.
110. Dholakia, S.; Gillard, R. D.; Wimmer, F. L. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 179.
111. *Handbook of C-H Transformations*; Dyker, G., Ed.; Wiley-VCH, 2005; Vol. 1, Kapitel 1.2 Metalation of Arens, S. 119.
112. Lau, W.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6720.

113. Olah, G. A.; Yu, S. H.; Parker, D. G. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1983.
114. Lau, W.; Huffman, J. C.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5515.
115. *Anorganische Chemie*, 2. Ed.; Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., Eds.; de Gruyter, 1995; Kapitel 15.
116. *Handbook of C-H Transformations*; Dyker, G., Ed.; Wiley-VCH, 2005; Vol. 1, Kapitel 1.2 Metalation of Arens, S. 126.
117. Dedeian, K.; Djurovich, P. I.; Garces, F. .; C.Carlson.; Watts, R. J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1685.
118. King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431.
119. Colombo, M.; Brunold, T.; Riedener, T.; Güdel, H.; Förtsch, M.; Bürgi, H.-B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 545.
120. Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377.
121. DeRosa, M. C.; Hodgson, D. J.; Enright, G. D.; Dawson, B.; Evans, C. E. B.; Crutchley, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7619.
122. Dedeian, K.; Shi, J.; Shepherd, N.; Forsythe, E.; Morton, D. C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4445.
123. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704.
124. Nothofer, H.-G.; Meisel, A.; Miteva, T.; Neher, D.; Forster, M.; Oda, M.; Lieser, G.; Sainova, D.; Yasuda, A.; Lupo, D.; Knoll, W.; Scherf, U. *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 139.
125. Craig, M. R.; de Kok, M. M.; Hofstraat, J. W.; Schenninga, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J. Mater. Chem* **2003**, *13*, 2861.
126. Vak, D.; Jo, J.; Ghim, J.; Chun, C.; Lim, B.; Heeger, A. J.; Kim, D.-Y. *Macromolecules* **2006**, 4229.
127. Xie, L.-H.; Liu, F.; Tang, C.; Hou, X.-Y.; Hua, Y.-R.; Fan, Q.-L.; Huang, W. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2787.
128. Tseng, Y.-H.; Shih, P.-I.; Chien, C.-H.; Dixit, A. K.; Shu, C.-F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10055.

129. Pei, J.; and Xing-Hua Zhou, J. N.; Cao, X.-Y.; Lai, Y.-H. *J. Org. Chem.* **2001**, *67*, 4924.
130. McGehee, M. D.; Bergstedt, T.; Zhang, C.; Saab, A. P.; O'Regan, M. B.; Bazan, G. C.; Srdanov, V. L.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349.
131. Tilley, J. W.; Zawiski, S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 386.
132. Ainsworth, C.; Jones, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3172.
133. You, Y.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12438.
134. Beeby, A.; Bettington, S.; Fairlamb, I. J. S.; Goeta, A. E.; Kapdi, A. R.; Niemelä, E. H.; Thompson, A. L. *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 600.
135. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304.
136. Woo, E. P.; Inbasekaran, M.; Shiang, W. R.; Roof, G. R. *WO97/05184* **1997**.
137. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. In *Anorganische Chemie*, 2. Ed.; de Gruyter, 1995; Kapitel 11, S. 473.
138. Rehahn, M.; Schlüter, A.; Feast, W. *Synthesis* **1988**, 386.
139. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
140. Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Löglund, M.; Salaneck, W. R. *nature* **1999**, *397*, 121.
141. Colombo, M. G.; Hauser, A.; Güdel, H. U. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3088.
142. Ohsawa, Y.; Sprouse, S.; King, K. A.; DeArmond, M. K.; Hanck, K. W.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1047.
143. Colombo, M. G.; Güdel, H. U. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3081.
144. Wilde, A. P.; King, K. A.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 629.
145. Ostrowski, J. C.; Robinson, M. R.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Chem. Commun.* **2002**, 784.
146. Geng, Y.; Trajkovska, A.; Katsis, D.; Ou, J. J.; Culligan, S. W.; Chen, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8337.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

J. Langecker, M. Rehahn, »Iridium-Functionalized Polyfluorenes: Advantages and Limitations of the Suzuki and Yamamoto Approaches«, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *209*, 258.

M. Rehahn, J. Langecker, »Polyfluorene-based iridium complex polymers for organic light-emitting diodes«, *Polymer Preprints*, **2007**, *48*, 591.

Ich bedanke mich bei ...

... Herrn Prof. Dr. REHAHN, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, Weiterhin für das Interesse am Fortgang der Arbeit und der Gewährung des notwendigen Freiraums, um eigene Ideen zu ihrer Erstellung umzusetzen zu können. Letztlich möchte ich ihm für die gründliche Durchsicht des Manuskriptes und die Gelegenheit zur Erweiterung meines wissenschaftlichen Horizonts danken.

... Oliver Karg für die sehr bereitwillige und große Unterstützung bei den Phosphoreszenzmessungen und der Nachhilfe in Sachen Physik.

... Katrin Sondergeld und Marco Schütz, für die sehr tatkräftige Unterstützung im Labor.

... Dr. Reinhard Meusinger für die Diskussionsbereitschaft und die viele Hilfe bei der Strukturaufklärung der hergestellten Substanzen. Weiterhin danke ich Karin Jungk und Karl-Otto Runzheimer für die schnelle Bearbeitung der Messaufträge.

... Christoph Brinkmann und Karsten Rode für die GPC- und Maldi-TOF-MS-Messungen und der Bereitschaft, auch unkonventionelle Lösungen zu verfolgen.

... Gabi Andress, für die Herstellung von Organischen Leuchtdioden aus »meinen« Polymeren.

... Dr. Roland Klein, Dr. Michael »IUPAC« Preuß, Michael Roth und Thorsten Schwalm für die vielen, nicht immer fachlichen Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

... Cornelia Gräfin für die Umschiffung so mancher bürokratischer Klippe und vieler anderer organisatorischer Kleinigkeiten.

... den Mitgliedern der Arbeitsgruppe *von Seggern* die durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Speziell möchte ich das ausgezeichnete Arbeitsklima und die vielfältige Diskussionsbereitschaft anerkennen.

... der Arbeitsgruppe *Rehahn*, die mich und meinen Humor die letzten fünf Jahre geduldig ertragen mussten.

... meiner Frau, dass sie mich in der ganzen Zeit immer unterstützt hat und immer ein offenes Ohr für meine Sorgen hatte.

Jens Langecker
Gehaborner Straße 31
64347 Griesheim

Griesheim, den

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Jens Langecker
Gehaborner Straße 31
64347 Griesheim

Griesheim, den

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.